SÉRIE A, N° 3993
N° D'ORDRE
4844

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude ROBERT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les corps ferromagnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. A. KASTLER — Président

J. FRIEDEL
P. G. de GENNES
A. ABRAGAM
} Examinateurs

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOOLOGY
LIBRARY

SÉRIE A, N° 3993
N° D'ORDRE
4844

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude ROBERT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les corps ferromagnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. A. KASTLER — Président

J. FRIEDEL
P. G. de GENNES
A. ABRAGAM — Examinateurs

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
NOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Ors)
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMÉE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCHOY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, au cours des années 1960 - 1962. J'ai bénéficié durant ce temps d'une allocation d'attaché de recherches de la part du Centre National de la Recherche Scientifique.

Monsieur le professeur Abragam a attiré mon attention sur le problème de la résonance nucléaire dans les corps ferromagnétiques et a permis la réalisation de cette étude par ses conseils et ses remarques pertinentes ; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie tous mes camarades du groupe de Résonance Magnétique pour leur aide et particulièrement J. Winter qui m'a guidé au cours de mon travail.

J'ai eu avec le professeur De Gennes et avec Madame Hartmann de fructueuses discussions, je les en remercie bien sincèrement.

Les échantillons monocristallins de grenat ont été aimablement fournis par le laboratoire du Magnétisme et de Physique du Solide à Bellevue.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0036

SOMMAIRE

	Pages
CHAPITRE I - Introduction	9
1 - Champ local	9
2 - Méthodes de mesure du champ local	9
3 - Origine du champ local	10
4 - Variation du champ local avec la température	11
5 - Résonance nucléaire dans le champ local d'un corps magnétiquement ordonné	11
CHAPITRE II - Particularités de la résonance nucléaire dans un ferromagnétique	13
1 - Phénomènes d'augmentation pour un échantillon sphérique aimanté à aimantation	13
2 - Interprétation quantique des effets d'augmentation	15
3 - Augmentation du signal dans un échantillon multidomaine	16
4 - Calcul du signal de résonance nucléaire dans le cas général	18
CHAPITRE III - Résonance nucléaire dans le fer métallique	21
1 - Introduction	21
2 - Rapport signal sur bruit attendu	21
3 - Appareillage	22
4 - Résultats des mesures	23
5 - Influence d'un champ magnétique	24
CHAPITRE IV - Relaxation dans le fer et le nickel métalliques	25
1 - Principe des mesures	25
2 - Appareillage	26
3 - Répartition des facteurs d'augmentation	27
4 - Largeur de raie	27
5 - Temps de relaxation dans le fer et le nickel métalliques	27
6 - Interactions spin-spin	29
7 - Influence d'un champ magnétique statique	29
CHAPITRE V - Champs locaux dans le grenat d'yttrium et de fer	31
1 - Introduction	31
2 - Structure cristalline et magnétique des grenats de terre rare (ou d'yttrium) et de fer	31
3 - Résumé des expériences effectuées sur le grenat. Origine du champ local	32
4 - Champ dipolaire	32
5 - Anisotropie de la structure hyperfine de l'ion qui porte le noyau	34
6 - Champ local dans le grenat	35
7 - Remarques sur le calcul du terme anisotrope de la structure hyperfine	36
CHAPITRE VI - Résonance nucléaire dans un cristal de grenat mono-domaine	37
1 - Introduction	37

Pages

2 - Structure des raies 37
3 - Origine de la largeur de raie 39
4 - Influence d'un champ magnétique extérieur 41

CHAPITRE VII - Résonance nucléaire dans le grenat en présence de parois de Bloch 43

1 - Variation des fréquences de résonance avec la température 44
2 - Champ local dans une paroi de Bloch 45

CHAPITRE VIII - Relaxation dans le grenat 47

1 - Généralités 47
2 - Fluctuations du réseau ferromagnétique sous l'action d'un moment J couplé à un spin électronique 51
3 - Etude expérimentale de la relaxation 52
4 - Calcul du temps de relaxation transverse par les processus Raman 56

APPENDICE I - Ondes de spin dans les corps ferromagnétiques 59

1 - Corps ferromagnétique 59
2 - Cas du grenat 60

APPENDICE II - Influence de l'interaction dipolaire sur les mouvements induits dans un système ferromagnétique 63

APPENDICE III - Interactions de Suhl-Nakamura 65

CONCLUSION 67

BIBLIOGRAPHIE 69

SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISÉS

A	: coefficient de l'hamiltonien d'interaction hyperfine scalaire $A \vec{I} \vec{S}$.
$\vec{I}$	: spin nucléaire.
$\vec{S}$	: spin électronique.
$\vec{\mu}_e = \gamma_e \hbar \vec{S} = -g\beta \vec{S}$	: moment magnétique électronique.
$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$	: moment magnétique nucléaire.
$\vec{M}$	: aimantation électronique.
$\vec{m}$	: aimantation nucléaire macroscopique.
χ_e	: susceptibilité électronique.
χ	: susceptibilité nucléaire.
$M_s(T)$	: aimantation spontanée (par unité de volume).
$H_n(T)$	: champ local à la température T.
$\omega_n = \gamma H_n$	: fréquence de résonance nucléaire.
$\omega_o = \gamma H_n(0)$	: fréquence de résonance nucléaire à 0°K.
$\vec{H}_1$	: champ de radiofréquence dans lequel est placé l'échantillon.
$\vec{H}_1^*$	: champ de radiofréquence existant à l'emplacement du noyau.
$\eta = \frac{H_1^*}{H_1}$	: facteur d'augmentation.
H_o	: champ magnétique statique dans lequel se trouve l'échantillon.
$\vec{k}$	: vecteur d'onde.
k_B	: constante de Boltzmann.

CHAPITRE I

INTRODUCTION [1]

1 - CHAMP LOCAL -

Dans une substance magnétique ordonnée (ferro-, antiferro- ou ferrimagnétique), il existe, à l'emplacement des noyaux, un champ magnétique statique (de valeur moyenne non nulle) produit par les spins et les courants électroniques. Nous verrons que ce champ H_n, habituellement appelé champ local, est sensiblement proportionnel à l'aimantation spontanée de l'échantillon ; il est de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de gauss pour les métaux et les ions du groupe du fer.

L'existence de ce champ local peut être détectée de différentes façons, en particulier par la résonance magnétique nucléaire : on peut, de cette façon, non seulement mesurer le champ de façon précise mais également étudier les excitations du système ferromagnétique par les mesures de relaxation. Remarquons que la résonance nucléaire peut être observée dans le champ local uniquement, sans l'aide d'aucun champ extérieur.

Toutefois, pour mettre en évidence la résonance magnétique, il est nécessaire de connaître approximativement le champ local afin de délimiter le domaine de fréquence à explorer ; nous allons donc passer brièvement en revue quelques méthodes non résonnantes de détermination du champ local.

2 - METHODES DE MESURE DU CHAMP LOCAL -

a) Anisotropie du rayonnement γ des noyaux radioactifs.

Cette méthode, découverte simultanément dans les laboratoires d'Oxford [2] et de Moscou [3] a fourni la première détermination du champ local dans un ferromagnétique : le champ local à l'emplacement des noyaux de Co dans le cobalt métallique. L'émission γ des noyaux radioactifs dépend de la direction initiale du spin nucléaire et du mode de désintégration γ. Lorsque les noyaux sont dans un champ H , il doit exister une certaine anisotropie du rayonnement, fonction du degré d'alignement donc du facteur de Boltzmann $\exp - \frac{\gamma^* \hbar H_n}{kT}$. Si l'on connaît le rapport gyromagnétique γ^* de l'état excité du noyau et son mode de désintégration, on peut en déduire le champ local H_n.

b) Chaleurs spécifiques nucléaires [4].

Un système de spins nucléaires, placés dans un champ magnétique, possède une chaleur spécifique proportionnelle à H_n^2 (comme un sel paramagnétique) :

$$C_n = \frac{dQ_n}{dT} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)\, H_n^2}{3kT^2}$$

Cette chaleur spécifique devient prépondérante à basse température lorsque les contributions à la chaleur spécifique dues au réseau, aux électrons et aux ondes de spin sont devenues négligeables (elles sont respectivement proportionnelles à T^3, T et $T^{3/2}$ pour un ferromagnétique). On a ainsi déterminé les champs locaux dans le cobalt, le terbium, l'holmiun métalliques etc.

c) Effet Mössbauer [5][6].

L'effet Mössbauer a eu un succès considérable dans la détermination des champs locaux, principalement dans le cas des noyaux de ^{57}Fe. Rappelons que l'on mesure les énergies des tran-

sitions γ entre un état excité de ^{57}Fe de spin 3/2 et l'état fondamental de spin 1/2. En présence du champ local, les différents sous-niveaux de l'état excité et de l'état fondamental sont séparés et la différence d'énergie, entre les transitions a et b par exemple (figure 1), donne la valeur de l'énergie Zeeman dans l'état fondamental $h\omega_n = \gamma h H_n$, d'où la valeur du champ local H_n.

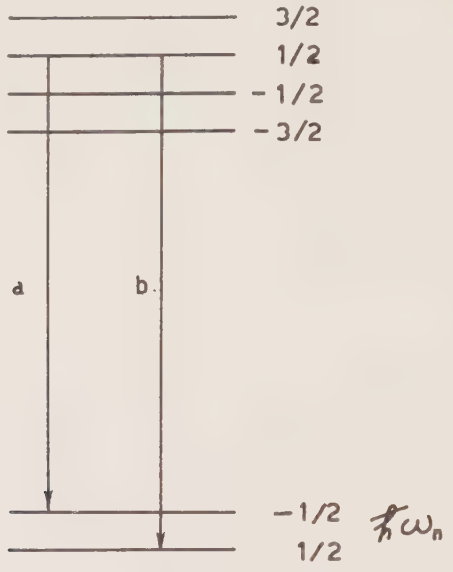

Fig. 1

3 - ORIGINE DU CHAMP LOCAL -

Le calcul du champ local à partir des premiers principes est un problème délicat car il faut connaître de façon très précise les fonctions d'onde. L'hamiltonien d'interaction électron-noyau est la somme étendue à tous les électrons [1,170] :

$$\mathcal{H}_n = \sum_i 2\beta\gamma\hbar\vec{I}\left[\frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3(\vec{r}.\vec{s})}{r^5}\vec{r} + \frac{8\pi}{3}\vec{s}\,\delta(\mathbf{r})\right]_i$$
$$= -\vec{H}_{op}.\gamma\hbar\vec{I} \qquad (1)$$

$\vec{H}_{op}$ est l'opérateur champ magnétique à l'emplacement du noyau.

Le terme $\sum_i \frac{8\pi}{3}\vec{s}_i\,\delta(\mathbf{r})$, dit "terme de contact", donne dans de nombreux ions [7] et dans les métaux [8] du groupe du fer, la contribution prépondérante ; ce terme étant nul en dehors du noyau, il en résulte que l'on doit connaître de manière précise la valeur de la fonction d'onde en un point particulier : à l'emplacement du noyau.

Les fonctions d'onde électroniques étant supposées connues, le concept de champ local est très simple : supposons, pour alléger l'exposé, que l'on soit au zéro absolu, c'est-à-dire que le système des spins électroniques soit dans son état fondamental. Sous des conditions restrictives que nous examinerons plus loin, l'hamiltonien $\mathcal{H}_n$ peut être considéré comme une petite perturbation : l'énergie du niveau fondamental est changée de $\Delta E = <\mathcal{H}_n> = -<\vec{H}_{op}>\gamma\hbar\vec{I}$. Tout se passe donc comme si l'on ajoutait, à l'hamiltonien du système, l'hamiltonien des spins nucléaires placés dans un champ $<\vec{H}_{op}>$ qui est donc le champ local.

Dans le cas des métaux ferromagnétiques, le calcul du champ local est extrêmement hasardeux [9] étant donné que l'on ne connaît pas de façon très claire leur structure électronique ; aussi nous n'en parlerons pas. Au contraire, dans un isolant ferro- ou antiferromagnétique, les fonctions d'onde sont assez bien localisées et on peut, avec une assez bonne approximation, considérer que le champ local à l'emplacement d'un ion magnétique est la somme des champs magnétiques produits par les différents ions : le champ créé par les ions magnétiques autres que celui que l'on considère est simplement un champ dipolaire relativement faible (de l'ordre de β/a^3 = 8000 gauss) ; la contribution principale vient de l'ion porteur du noyau.

L'hamiltonien d'interaction électron-noyau est donc sensiblement le même que celui de l'ion isolé placé dans une substance diamagnétique donnant un champ cristallin analogue. Cet hamiltonien est la structure hyperfine en résonance paramagnétique : on peut donc avoir une idée du champ local si l'on connaît la structure hyperfine paramagnétique. Par exemple si la structure hyperfine est isotrope de la forme $\mathcal{H} = A\ \vec{I}.\vec{S}.$, le champ local à 0°K est simplement $H_n(0) = \frac{AS}{\gamma h}$ puisque tous les spins sont alignés.

4 - VARIATION DU CHAMP LOCAL AVEC LA TEMPERATURE -

Supposons une substance isolante dont le magnétisme ne provienne que du spin, et, pour simplifier l'écriture, que la structure hyperfine soit isotrope. Lorsque la température s'élève, les moments magnétiques électroniques se désordonnent ; on peut écrire l'hamiltonien d'interaction électron noyau sous la forme :

$$\mathcal{H}_n = A\ \vec{S}\ \vec{I}$$

$$= \langle A\ \vec{S}\rangle \vec{I} + \delta(A\ \vec{S})\ \vec{I} \qquad (2)$$

où le premier terme représente le mouvement du spin $\vec{I}$ dans le champ local $\vec{H}_n(T) = \frac{\langle A\vec{S}\rangle}{\gamma h}$; le deuxième terme, dont la valeur moyenne est nulle, est un terme de relaxation.

Si la constante d'interaction hyperfine A ne varie pas avec la température (par exemple sous l'influence de la dilatation), on peut relier le champ local à l'aimantation spontanée du spécimen ; en effet M_s est proportionnel à $\langle\vec{S}\rangle$, d'où le résultat suivant : le champ local reste proportionnel à l'aimantation spontanée lorsque la température varie. On pourrait donc ainsi mesurer avec une grande précision (par la fréquence de résonance nucléaire) des quantités difficiles à atteindre comme l'aimantation d'un sous-réseau dans un antiferro- ou un ferrimagnétique, mais en réalité la constante A varie lorsque la température n'est plus très basse par rapport à la température de Debye.

Signalons, toutefois, les mesures de Jaccarino [10] et ses collaborateurs sur le bromure de chrome dont la température de Curie est très basse (37°K) : les mesures de fréquence sont en très bon accord avec la variation de l'aimantation donnée par la théorie des ondes de spin.

5 - RESONANCE NUCLEAIRE DANS LE CHAMP LOCAL D'UN CORPS MAGNETIQUEMENT ORDONNE -

Les premières expériences de résonance nucléaire ont été effectuées dans des antiferromagnétiques, d'abord sur des noyaux d'ions diamagnétiques. Citons les travaux de Poulis [11] qui étudia la résonance des protons du chlorure Cl_2Cu, $2H_2O$, antiferromagnétique à 4,3°K. Ensuite Jaccarino [12] a observé la résonance de noyaux d'ions magnétiques : les noyaux de ^{59}Co dans l'oxyde CoO dont la température de Néel est 291°K.

En 1959, Portis et Gossard [13] [14] ont mis en évidence la résonance des noyaux de ^{59}Co dans le champ local du cobalt métallique (le champ local avait été déterminé auparavant par Kurti par l'anisotropie d'émission γ du cobalt-60). Mais la résonance possède, dans les ferromagnétiques, des propriétés extrêmement remarquables :

a) Le rapport signal sur bruit est environ 10^5 fois plus grand que le rapport théorique.

b) La raie de résonance se sature pour des champs de radiofréquence extrêmement faibles étant données les valeurs de la largeur de raie et du temps de relaxation T_1.

c) La fréquence de résonance est insensible à l'action d'un champ extérieur : le seul effet est une diminution du signal.

L'explication de ces phénomènes a été trouvée par Portis et Gossard ; ils ont montré que le champ de radiofréquence existant à l'emplacement des noyaux n'est pas le champ de radiofréquence H_1 imposé, mais un champ qui lui est proportionnel et qui peut être plus intense par plusieurs ordres de grandeur, enfin que cette augmentation ne se produit que dans les parois de Bloch. Nous reviendrons sur ce sujet au chapitre suivant.

L'origine physique de la différence entre les ferro- et les antiferromagnétiques est liée au fait que les moments magnétiques électroniques d'un ferromagnétique sont extrêmement libres alors que, dans un antiferromagnétique, un champ extérieur est pratiquement sans action sur la direction des spins électroniques. L'effet d'augmentation est lié à cette mobilité : supposons que le champ de radiofréquence H_1 fasse pivoter d'un angle α la direction du moment électronique (figure 2), donc

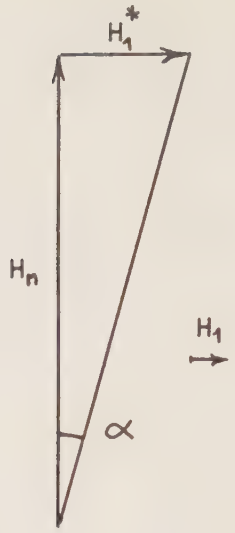

Fig. 2

du champ local H_n ; il apparaît alors, à l'emplacement du noyau, un champ de radiofréquence supplémentaire $H_1^* = \alpha H_n$ qui peut être beaucoup plus intense que H_1 étant donné que H_n est de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de gauss.

CHAPITRE II

PARTICULARITÉS DE LA RÉSONANCE NUCLÉAIRE DANS UN FERROMAGNÉTIQUE

Nous voulons essayer d'analyser dans ce chapitre les effets d'augmentation du champ de radiofréquence et du signal de résonance observés en résonance nucléaire dans le cas des corps ferromagnétiques. Pour simplifier la présentation, nous supposerons que l'interaction électron-noyau est purement scalaire c'est-à-dire que le champ local ne dépend pas de l'orientation de l'aimantation dans l'espace.

Avant d'aborder le cas des parois de Bloch [14][15], qui fut historiquement le premier phénomène d'augmentation élucidé par Portis et Gossard, nous allons étudier le cas plus simple d'un échantillon aimanté à saturation par un champ magnétique extérieur.

1 - PHENOMENES D'AUGMENTATION POUR UN ECHANTILLON SPHERIQUE AIMANTE A SATURATION -

a) Augmentation du champ de radiofréquence.

Considérons un échantillon de forme sphérique fait d'un matériau isolant de façon que le champ de radiofréquence puisse pénétrer. Le champ extérieur $\vec{H}_0$ est suffisamment intense pour chasser toutes les parois ; le champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ lui est perpendiculaire. Aux fréquences de résonance nucléaires, le champ $\vec{H}_1$ peut être considéré comme un champ statique et l'aimantation suit adiabatiquement le champ résultant $\vec{H}_0 + \vec{H}_1$: l'aimantation et donc le champ local H_n oscillent d'un angle $\alpha = H_1/H_0$ (figure 3).

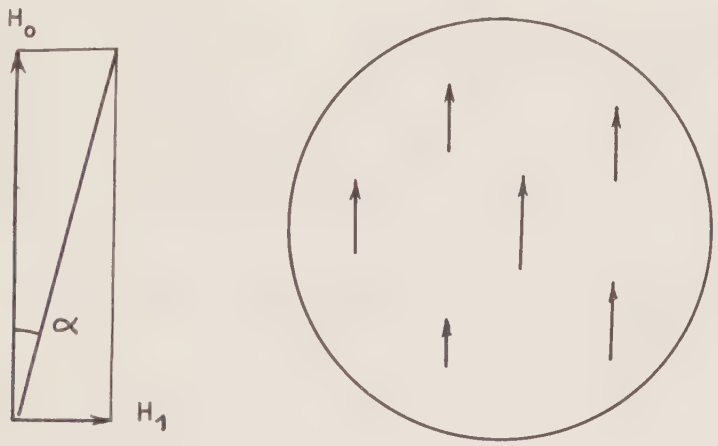

Fig. 3

L'oscillation du champ local, comme nous l'avons vu, fait apparaître un champ de radiofréquence $\vec{H}_1^*$ à l'emplacement du noyau (figure 2) tel que $H_1^* = \alpha H_n$.

D'où le rapport du champ de radiofréquence H_1^* au champ H_1 imposé (les deux sont parallèles dans ce cas) :

$$\eta = \frac{H_1^*}{H_1} = \frac{H_n}{H_o}$$

En réalité, il faudrait également tenir compte de l'anisotropie magnétique dont nous pouvons représenter l'action sous la forme d'un champ supplémentaire H_A s'ajoutant simplement à H_o. Le coefficient d'augmentation s'écrit donc

$$\eta = \frac{H_n}{H_o + H_A} \qquad (3)$$

Si l'on prend H_n = 500 000 gauss et H_o = 2500 gauss, on a un coefficient d'augmentation considérable : η = 200.

b) "Augmentation" de l'aimantation nucléaire détectée.

La mobilité de l'aimantation électronique se manifeste également par une augmentation apparente de l'aimantation nucléaire. Considérons par exemple une expérience de précession libre. L'aimantation nucléaire tournante m_1 exerce un couple sur l'aimantation électronique : on obtient ainsi une partie tournante m* de l'aimantation électronique sous l'influence des spins nucléaires.

Le champ H_e exercé par un moment nucléaire sur le moment électronique est tel que :

$$\vec{\mu}_e \vec{H}_e = \vec{\mu} \vec{H}_n \quad (0)$$

Le champ moyen agissant sur l'aimantation électronique est donc

$$\langle \vec{H}_e \rangle = H_n(0) \frac{\vec{m}}{M_s(0)} = H_n(T) \frac{\vec{m}}{M_s(T)}$$

Lorsque l'aimantation nucléaire $\vec{m}$ possède une partie tournante, elle exerce un champ tournant $\langle H_e \rangle_1$ sur les spins électroniques. Il apparaît une aimantation tournante électronique.

$$m^* = \frac{\langle H_e \rangle_1}{H_o + H_A} M_s(T)$$

D'où

$$\frac{m^*}{m} = \frac{H_n}{H_o + H_A} = \eta \qquad (4)$$

On a donc une "augmentation" de l'aimantation nucléaire égale à l'augmentation du champ de radiofréquence. On peut vérifier que cette égalité est valable dans tous les cas.

La relation (4) a été vérifiée expérimentalement par l'étude de la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le grenat d'yttrium et de fer ; la résonance était observée par écho de spin, si bien que l'intensité du signal était proportionnelle à l'aimantation apparente. Sur la figure 4 nous avons porté l'inverse de l'amplitude du signal en fonction du champ magnétique ; on obtient bien une droite.

c) Remarque

Pour un échantillon de forme non sphérique il faudrait tenir compte du couple exercé par le champ démagnétisant de l'échantillon.

d) Intensité du signal

Dans une expérience d'écho de spin ou de précession libre, nous avons vu que le signal était augmenté d'une quantité η ; dans une expérience de passage lent, la question est plus délicate et dépend des conditions expérimentales :

1ère hypothèse : L'intensité du champ de radiofréquence est très faible. La susceptibilité habituelle est définie par :

$$m_1 = \chi H_1$$

mais le champ de radiofréquence agissant effectivement est $H_1^* = \eta H_1$, l'aimantation nucléaire tournante est donc

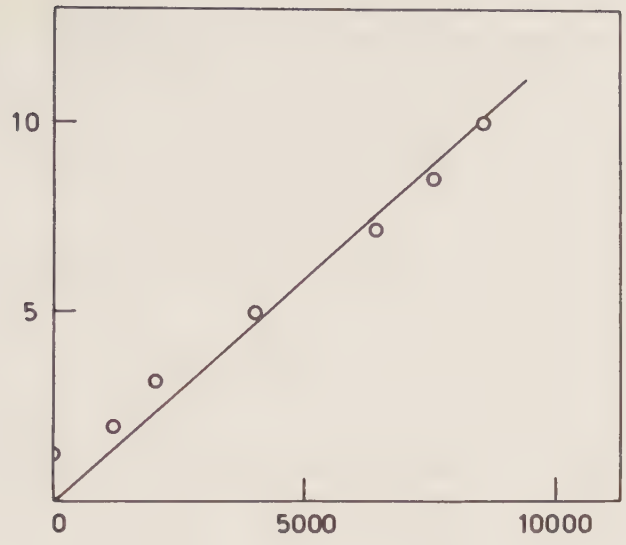

Fig. 4 - Inverse de l'intensité du signal de résonance (unités arbitraires) en fonction du champ magnétique en gauss pour un échantillon de grenat spérique.

$$m_\perp = \chi H_1^* = \chi \eta H_1.$$

Comme la grandeur observée est toujours

$$m^* = \eta m_\perp = \eta^2 \chi H_1,$$

on a une susceptibilité apparente η^2 fois plus importante que la susceptibilité habituelle.

2ème hypothèse : Le champ de radiofréquence H_1 est ajusté expérimentalement pour avoir un signal optimum. Le signal optimum correspond au maximum de m^*, donc de m, par rapport à H_1 ; la valeur de m correspondante ne dépend pas de l'augmentation du champ de radiofréquence (elle est fixée par la relaxation et la largeur de raie). Le signal est donc simplement augmenté de $m^*/m = \eta$ par rapport au signal que l'on attendrait. La valeur du champ de radiofréquence H_1 pour lequel a lieu l'optimum est, en revanche, η fois plus petite que la valeur attendue.

2 - INTERPRETATION QUANTIQUE DES EFFETS D'AUGMENTATION -

Nous nous intéresserons désormais seulement à l'augmentation du champ de radiofréquence puisque l'augmentation de l'aimantation lui est identique.

Ce phénomène n'est pas particulier à la résonance dans les substances ferromagnétiques ; il se produit chaque fois que la fonction d'onde nucléaire est mélangée avec la fonction d'onde électronique, par exemple dans les expériences E.N.D.O.R (Electron and Nuclear Double Resonance [16]).

Normalement la probabilité de transition d'un spin nucléaire 1/2 de l'état $|\alpha> = |-\frac{1}{2}>$ à l'état $|\beta> = |\frac{1}{2}>$ sous l'action d'un champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ placé le long de Ox est proportionnelle au carré de l'élément de matrice suivant [1, 27].

$$H_{\alpha\beta} = <\alpha | \gamma \hbar I_x H_1 | \beta>$$

Mais si les états $|\alpha>$ et $|\beta>$ sont mélangés avec les états électroniques, il faut tenir compte de l'interaction de H_1 avec les moments électroniques :

$$H_{\alpha\beta} = <\alpha | g\beta S_x H_1 + \gamma \hbar I_x H_1 | \beta>$$

$H_{\alpha\beta}$ peut alors contenir une partie électronique beaucoup plus importante que la partie nucléaire.

Calculons $H_{\alpha\beta}$ par une méthode de perturbation ; un état du système total, au premier ordre, sera désigné par deux symboles, dont le premier se rapporte à l'état électronique et le second à l'état nucléaire. On supposera l'échantillon sphérique placé dans un champ magnétique $\vec{H}_o$; le noyau est couplé au spin $\vec{S}_i$.

Les fonctions d'onde $|\alpha>$ et $|\beta>$ s'écrivent, au second ordre :

$$|\alpha> = |E, -\frac{1}{2}> + \sum_{\lambda} \frac{<E_\lambda, \frac{1}{2}|\frac{A}{2} I_+^i S_-^i|E, -\frac{1}{2}>}{E - E_\lambda} |E_\lambda, \frac{1}{2}>$$

$$|\beta> = |E, \frac{1}{2}> + \sum_{\mu} \frac{<E_\mu, -\frac{1}{2}|\frac{A}{2} I_-^i S_+^i|E, \frac{1}{2}>}{E - E_\mu} |E_\mu, -\frac{1}{2}> \qquad (5)$$

La perturbation $g\beta H_1 S_x$ ne peut coupler que des états où l'énergie d'échange n'intervient pas, c'est-à-dire des états différant seulement par le mode uniforme : $|E_\lambda - E| = g\beta H_o$.

L'élément de matrice $H_{\alpha\beta}$ a donc pour valeur :

$$H_{\alpha\beta} = \gamma\hbar H_1 <-\frac{1}{2}|I_x|+\frac{1}{2}> + \frac{g\beta H_1}{g\beta H_o} <-\frac{1}{2}|\frac{A}{2} I_-|+\frac{1}{2}> \sum_{\mu} [-<E|S_x|E_\mu><E_\mu|S_+^i|E> + <E|S_+^i|E_\mu><E_\mu|S_x|E>]$$

$$= \gamma\hbar H_1 <-\frac{1}{2}|I_x|+\frac{1}{2}> \left[1 + \frac{\frac{A}{\gamma\hbar}}{H_o}(-<E|S_x S_+^i|E> + <E|S_+^i S_x|E>)\right]$$

puisque

$$S_x S_+^i - S_+^i S_x = [S_x, S_+^i] = -S_z^i$$

l'expression de $H_{\alpha\beta}$ se réduit à :

$$H_{\alpha\beta} = \gamma\hbar H_1 <-\frac{1}{2}|I_x|+\frac{1}{2}> \left[1 + \frac{\frac{A<S_z>}{\gamma\hbar}}{H_o}\right]$$

Tout se passe comme si le champ de radiofréquence H_1 était augmenté en valeur absolue de :

$$\eta = \frac{\left|\frac{A<S>}{\gamma\hbar}\right|}{H_o} = \frac{H_n(T)}{H_o}$$

3 - AUGMENTATION DU SIGNAL DANS UN ECHANTILLON MULTIDOMAINE -

Nous allons reprendre ici le schéma proposé par Portis et Gossard pour expliquer les propriétés de la résonance des noyaux de ^{59}Co dans le cobalt métallique (en l'absence de champ magnétique).

Considérons un échantillon d'une substance uniaxiale divisée en deux domaines séparés par une paroi de Bloch (figure 5).

Le champ H_1 agit comme un champ statique : lorsqu'il est perpendiculaire à la paroi il est pratiquement sans action et lorsqu'il lui est parallèle la paroi se déplace jusqu'à ce que la variation de champ démagnétisant compense le champ H_1 (figure 6) [17]. On obtient ainsi une oscillation de la paroi de part et d'autre de sa position d'équilibre. Soit e l'épaisseur de la paroi et x son déplacement sous l'action du champ $\vec{H}_1$; si l'on admet (ce qui n'est pas exact) que la rotation de l'aimantation est uniforme dans l'épaisseur de la paroi, le déplacement de la paroi d'une distance x revient à faire pivoter l'aimantation en chaque point de la paroi d'un angle $\alpha = \pi\frac{x}{e}$.

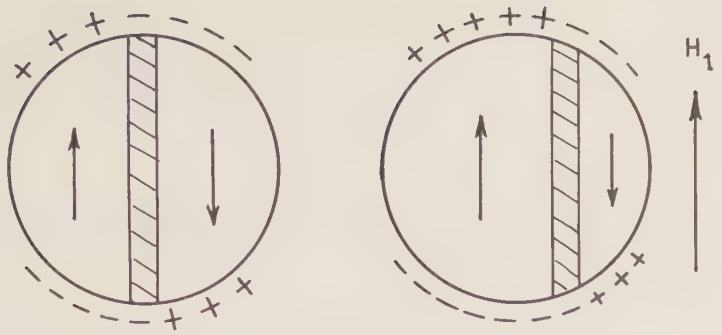

Fig. 5

Comme précédemment cette oscillation de l'aimantation produit, par l'intermédiaire du champ local, un champ de radiofréquence $H_1^* = \alpha H_n$ à l'emplacement des noyaux.

Le facteur d'augmentation est alors

$$\eta = \frac{H_1^*}{H_1} = \alpha \frac{H_n}{H_1}.$$

Remarquons que $\vec{H}_1^*$ a une direction variable dans la paroi et n'est donc pas parallèle à $\vec{H}_1$.

Nous pouvons relier le déplacement x à la susceptibilité magnétique habituelle (technique) χ_e de la substance, définie par le rapport de l'aimantation macroscopique apparue par unité de volume sous l'effet du champ excitateur H_1, soit

$$\chi_e = \frac{2x\ S\ M_s}{V\ H_1},$$

S étant la surface des parois, d'où l'on déduit x et η :

$$\eta = \frac{\pi}{2} \chi_e \frac{\text{volume total}}{\text{volume des parois}} \frac{H_n}{M_s} \qquad (6)$$

En utilisant des valeurs numériques convenables, la formule (6) donne une valeur η de l'ordre de 1500 pour les trois métaux ferromagnétiques, fer, cobalt, nickel, en bon accord avec les déterminations expérimentales.

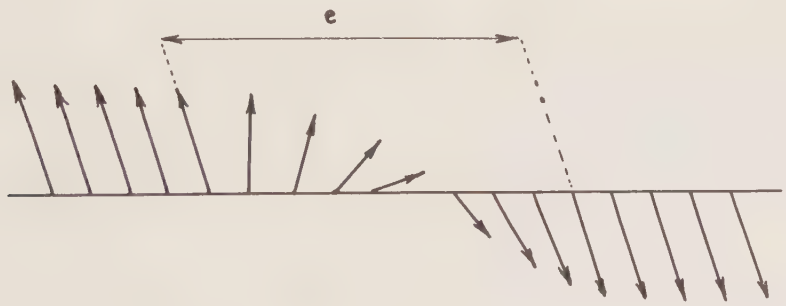

Fig. 6 - Représentation schématique de l'orientation de l'aimantation dans une paroi de Bloch.

Ce mécanisme très simple a permis à Portis d'expliquer les propriétés de la résonance dans le cobalt :

- Seuls les noyaux situés dans les parois de Bloch sont effectivement observés puisque ce sont les seuls pour lesquels il existe un effet d'augmentation. Toutefois Mme Hartmann a montré que le champ de radiofréquence est également augmenté pour les noyaux situés dans les domaines, mais cette augmentation est très faible [15].

- Si l'on applique un champ extérieur, la paroi prend une nouvelle position d'équilibre telle que la somme du champ extérieur et du champ démagnétisant soit nulle à son niveau [17] : la fréquence de résonance nucléaire ne change donc pas. Mais, dans ces conditions, la surface des parois diminue et le signal de résonance décroît.

4 - CALCUL DU SIGNAL DE RESONANCE NUCLEAIRE DANS LE CAS GENERAL -

Nous avons supposé, jusqu'à présent, que les niveaux du système des spins électroniques n'étaient pas perturbés par les spins nucléaires. Cette hypothèse n'est pas exacte puisque nous avons vu, dans le paragraphe 2, que les fonctions d'onde électroniques et nucléaires étaient mélangées.

Ce problème est analogue à celui d'un atome ou d'un ion paramagnétique placé dans un champ $\vec{H}_o$ et couplé avec son noyau par une interaction scalaire $A\vec{I}.\vec{S}$. Les niveaux d'énergie d'un tel système sont bien connus (diagramme de Breit-Rabi) et c'est seulement lorsque l'énergie Zeeman $g\beta H$ du spin électronique est grande par rapport à l'interaction hyperfine A que S_z et I_z sont de bons nombres quantiques : les niveaux d'énergie sont alors au premier ordre

$$E = g\beta H_o S_z + (AS_z + \gamma \hbar H) I_z .$$

Mais il existe une correction du second ordre due à l'interaction hyperfine :

$$\Delta E \sim \frac{A^2}{g\beta H} \tag{7}$$

De même, la fréquence de résonance dans les corps ferromagnétiques est déplacée par un terme analogue à (7) par le mélange des fonctions d'onde. Le calcul de cet effet a été effectué par De Gennes [18] en étudiant le mouvement classique du système couplé formé de l'aimantation électronique et de l'aimantation nucléaire. Nous allons reprendre ici sa méthode pour obtenir la susceptibilité de radiofréquence de l'échantillon, qui comporte une partie électronique et une partie nucléaire.

Le mouvement d'un moment magnétique $\vec{M}$ de rapport gyromagnétique γ sous l'action d'un champ $\vec{H}$ s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H},$$

soit, pour la composante $M_+ = M_x + i M_y$:

$$\frac{1}{i} \frac{dM_+}{dt} = - \gamma H_z M_+ + \gamma M_z H_+ . \tag{8}$$

En ne considérant que des petits mouvements de l'aimantation autour de sa position d'équilibre le long de Oz, les équations peuvent être linéarisées en supposant que M_z est constant (la variation de M_z est de l'ordre de $|M_+|^2/M_z$.

Introduisons des largeurs de raie intrinsèques, nucléaire $\Delta\omega$ et électronique $\Delta\omega_e$.

Les équations du mouvement du système sous l'action d'un champ de radiofréquence de fréquence ω sont :

$$\begin{cases} \frac{1}{i} \frac{dm_+}{dt} = - \omega m_+ = - \left[\omega_o \frac{M_z}{M} + \gamma H_o - i\Delta\omega \right] m_+ + \omega_o m_z \frac{M_+}{M} + m_z \gamma H_1^+ \\ \frac{1}{i} \frac{dM_+}{dt} = - \omega M_+ = - \left[a\omega_o \frac{m_z}{m} + \gamma_e H_o - i\Delta\omega_e \right] M_+ + a\omega_o M_z \frac{m_+}{m} + M_z \gamma_e H_1^+ , \end{cases} \tag{9}$$

$a = I/S$ et $m = N\gamma\hbar I$ est l'aimantation nucléaire obtenue pour une abondance isotopique de 100 %, les spins étant tous alignés.

Les équations couplées (9) peuvent se récrire

$$\begin{cases} \Omega_n m^+ = \omega_o \, m_z \dfrac{M^+}{M} + m_z \gamma H_1^+ \\ \Omega_e M^+ = a\omega_o M_z \dfrac{m^+}{m} + M_z \gamma_e H_1^+ \end{cases} \tag{10}$$

où l'on a posé

$$\Omega_n = \frac{m_z \gamma}{\chi} = -\omega + \omega_o \frac{M_z}{M} + \gamma H_o - i\Delta\omega \tag{11}$$

$$\Omega_e = \frac{M_z \gamma_e}{\chi_e} = -\omega + \gamma_e H_o + a\omega_o \frac{m_z}{m} - i\Delta\omega_e$$

χ et χ_e sont donc simplement les susceptibilités de radiofréquence habituelles, nucléaire et électronique.

La quantité observée expérimentalement est la précession de l'aimantation totale $M_+ + m_+$, mais on peut montrer que m_+ est négligeable par rapport à la partie nucléaire contenue dans M_+ ; ce fait peut s'interpréter en disant que le facteur d'augmentation est grand par rapport à l'unité.

Des équations (10) on peut donc tirer M_+ en fonction de H_1^+ :

$$M_+ = \frac{1}{\Omega_e} \gamma_e M_z H_1^+ + \frac{\left(\frac{\gamma_e}{\gamma}\right)^2 \frac{\omega_o^2}{\Omega_e^2} \frac{M_z^2}{M^2}}{\Omega_n - \frac{a\omega_o^2}{\Omega_e} \frac{M_z m_z}{Mm}} m_z \gamma H_1^+ \tag{12}$$

Nous allons maintenant pouvoir analyser le signal observé qui est la variation de M_+ en fonction de ω (la partie réelle correspond à la dispersion et la partie imaginaire à l'absorption).

Le premier terme de (12) est le terme de susceptibilité électronique habituel dans un ferromagnétique ; il est lentement variable étant donné que l'une au moins des conditions suivantes est remplie, on se trouve très loin de la résonance, ou la largeur de raie $\Delta\omega_e$ est très grande : il donne simplement un signal parasite très intense que l'on élimine par différents dispositifs expérimentaux.

Reste le deuxième terme qui est le terme nucléaire. Il possède une valeur notable seulement au voisinage de la résonance. On peut donc considérer Ω_e comme constant dans ce terme. (La résonance nucléaire se produit lorsque la partie réelle du dénominateur est nulle, soit sensiblement pour $\omega = \omega_n$).

Fréquence de résonance nucléaire et largeur de raie

On constate que, au dénominateur, apparaît le terme $\frac{a\omega_o^2}{\Omega_e} \frac{M_z}{M} \frac{m_z}{m}$ qui peut comporter, grâce à Ω_e, une partie réelle et une partie imaginaire. La partie réelle est le déplacement de fréquence, signalé pour la première fois par De Gennes [18], et le terme imaginaire est une largeur de raie qui est un temps de relaxation T_2. Ces deux termes sont absolument négligeables dans tous les cas pratiques. Ceci permet d'écrire la susceptibilité apparente nucléaire sous la forme :

$$\chi = \frac{m_z \gamma}{\Omega_n} \left[\left(\frac{\gamma_e}{\gamma}\right)^2 \frac{\omega_o^2}{\Omega_o^2} \frac{M_z^2}{M^2} \right] \tag{13}$$

$\chi = \frac{m_z \gamma}{\Omega_n}$ est la susceptibilité nucléaire habituelle et

$$\left(\frac{\gamma_e}{\gamma}\right)^2 \frac{\omega_o^2}{\Omega_e^2} \frac{M_z^2}{M^2} = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{\omega_n}{\Omega_e}\right)^2$$

est le carré du facteur d'augmentation. En effet, pour une sphère placée dans un champ H_o :

$$\left(\frac{\gamma_e}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{\omega_n}{\Omega_n}\right)^2 = \left(\frac{H_n}{H_o}\right)^2 ,$$

ce qui est le résultat déjà trouvé.

On constate que le facteur d'augmentation comporte une partie réelle et une partie imaginaire ; la susceptibilité apparente (13) peut s'écrire :

$$^*\chi = \left(\frac{H_n}{M_s}\right)^2 \chi_e^2 \chi \qquad (14)$$

soit, en séparant les parties réelle et imaginaire :

$$\boxed{\begin{aligned} ^*\chi' &= \left(\frac{H_n}{M_s}\right)^2 [(\chi_e'^2 - \chi_e''^2)\chi' - (2\chi_e' \chi_e'')\chi''] \\ ^*\chi'' &= \left(\frac{H_n}{M_s}\right)^2 [(\chi_e'^2 - \chi_e''^2)\chi'' + (2\chi_e' \chi_e'')\chi'] \end{aligned}} \qquad (15)$$

La courbe d'absorption, par exemple, représentée par $^*\chi''$ pourra avoir une forme qui sera une superposition de courbe d'absorption par χ'' et de dispersion par χ', ceci dans le rapport $2\chi_e' \chi_e''/(\chi_e'^2 - \chi_e''^2)$. L'effet est donc maximum lorsque $|\chi_e'| = |\chi_e''|$ (la courbe d'absorption possède alors une forme de dispersion). Ceci correspond à $|\omega - g\beta H| = \Delta\omega_e$, pratiquement $\Delta\omega_e = g\beta H$, situation parfaitement possible si la largeur de raie électronique $\Delta\omega_e$ est grande.

Ce phénomène peut rendre difficile l'interprétation des formes de raie, particulièrement dans les parois de Bloch où la largeur de raie due à l'amortissement peut être très grande.

Nous décrirons, au chapitre VIII, des expériences effectuées avec une sphère isolante placée dans un champ supérieur à 1000 gauss, la largeur de raie électronique restant inférieure à 100 gauss ; l'effet est négligeable dans ce cas puisque, à la fréquence de résonance nucléaire (environ 60 MH_z) $|\chi_e''/\chi_e'| = \Delta H/H < 1/10$.

CHAPITRE III

RÉSONANCE NUCLÉAIRE DANS LE FER MÉTALLIQUE

1 - INTRODUCTION -

Le fer ne possède qu'un seul isotope stable porteur de moment magnétique : l'isotope de nombre atomique 57, de spin 1/2 et dont l'abondance dans le fer naturel est faible, seulement 2,2 %. Son moment magnétique a été déterminé par Ludwig et Woodbury [19] qui ont trouvé, pour rapport gyromagnétique, $\gamma/2\pi = 137,7 \pm 1$ hertz/gauss.

Lorsque nous parlerons de résonance nucléaire dans un composé du fer, il s'agira évidemment des noyaux ^{57}Fe.

Une caractéristique agréable de ce noyau est la facilité avec laquelle on peut déterminer le champ local à l'aide de l'effet Mössbauer. La première détermination d'un champ local par effet Mössbauer a été faite dans le fer métallique par S.S. Hanna et ses collaborateurs [20]. Remarquons que l'effet Mössbauer donne directement l'énergie $h\omega_n$ correspondant à la fréquence de résonance nucléaire ω_n et qu'il n'est pas nécessaire, en principe, de connaître le rapport gyromagnétique du noyau.

Le résultat des expériences de Hanna est, traduit en unités de fréquences, $\omega_n/2\pi = 45,84 \pm 1,2$ MHz correspondant à un champ local $H_n = 333\ 000$ gauss à l'emplacement des noyaux de ^{57}Fe (à la température ordinaire).

Grâce à cette détermination, il devenait possible de reprendre, dans le cas du fer métallique, les expériences de Portis et Gossard sur le cobalt. Mais la faible abondance du noyau ^{57}Fe et son petit moment rendent la possibilité d'observer la résonance beaucoup moins favorable que dans le cas du cobalt.

2 - RAPPORT SIGNAL SUR BRUIT ATTENDU -

Le rapport des aimantations nucléaires à l'équilibre thermique du fer et du cobalt est 3.10^{-5}. On attend donc une diminution de rapport signal sur bruit de cet ordre de grandeur.

Le rapport signal sur bruit calculé [1, 83] en l'absence d'augmentation est $\psi = 800$ avec les conditions suivantes : volume bobine = volume échantillon = 1 cm^3, surtension de la bobine $Q = 50$, constante de temps de l'enregistreur 3 secondes, température $T = 300°K$. Reste à tenir compte des effets d'augmentation et de largeur de raie.

En admettant que l'on voit seulement les noyaux situés dans les parois de Bloch, le rapport du signal fourni par les noyaux des parois au signal fourni par tous les noyaux, s'il n'y avait pas d'augmentation, est, d'après (6) :

$$\alpha = \eta \frac{\text{volume des parois}}{\text{volume de l'échantillon}} = \frac{\pi}{2} \chi_e \frac{H_n}{M_s} = 100$$

Nous verrons, au chapitre suivant, que la raie est élargie de façon inhomogène et qu'on perd ainsi un facteur de l'ordre de $\frac{T_2^*}{\sqrt{T_1 T_2}} \sim 200$, T_2^* étant lié à l'inverse de la largeur de raie $\frac{1}{T_2^*} \sim \Delta\omega = \gamma \Delta H$.

En tenant compte de ces différents facteurs, le rapport signal sur bruit doit être ¢ ~300.

La résonance a été observée simultanément par Portis et ses collaborateurs à Berkeley [21] dans un échantillon de métal enrichi à 76,7 % en ^{57}Fe et par nous [22] dans un échantillon de fer naturel (abondance 2,2 % de l'isotope 57). La fréquence de résonance à la température de 300°K est 45,435 ± 0,005 MHz, ce qui montre que la détermination de fréquence par effet Mössbauer était excellente. Nous allons décrire brièvement le montage qui a permis la détection de la résonance.

3 - APPAREILLAGE -

L'échantillon était du fer pur, finement divisé, pour faciliter la pénétration du champ de radiofréquence, les grains, grossièrement sphériques, avaient un diamètre de 1 à 3 microns. Par analogie avec le cobalt, la résonance devait présenter les deux caractères suivants :

- effet d'augmentation du champ de radiofréquence de l'ordre de 1000.

- insensibilité de la fréquence de résonance à un champ magnétique extérieur : cette condition rend impossible la modulation et l'exploration de la raie par la méthode habituelle de variation d'un champ magnétique.

Nous avons donc été conduits à utiliser un oscillateur marginal fonctionnant à bas niveau pour éviter de saturer la résonance, la modulation et l'exploration de la raie étant obtenues par variation de la fréquence de l'oscillateur. Le schéma de l'oscillateur est représenté sur la figure 7.

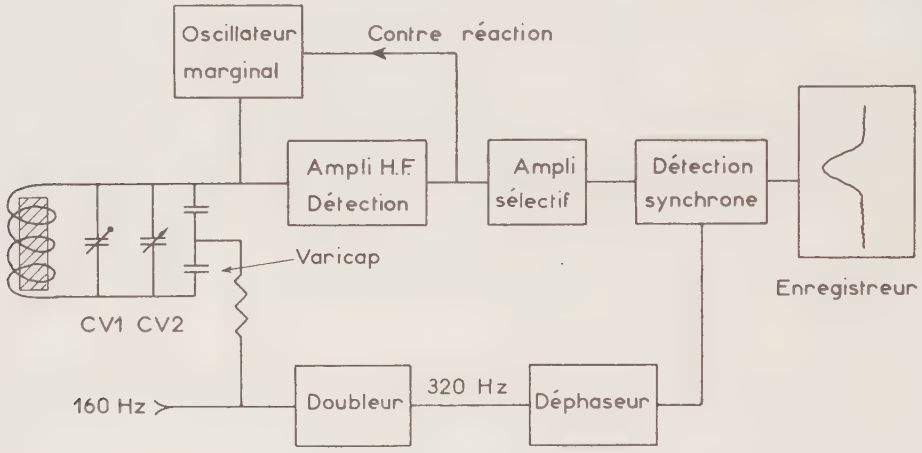

Fig. 7 - Schéma du spectrographe utilisé pour la détection de la résonance des noyaux de ^{57}Fe dans le fer métallique.

Le circuit oscillant de l'oscillateur est constitué par la bobine contenant l'échantillon, accordée par trois condensateurs : CV_1 ajustable, CV_2 condensateur variable dont l'axe, entraîné par un moteur, permet le balayage en fréquence, et une diode à capacité variable ("varicap") qui assure la modulation de fréquence à une fréquence Ω = 160 Hz.

La capacité de la diode varie en fonction de sa polarisation suivant une loi en $1/\sqrt{v}$, mais la variation est linéaire dans le domaine d'utilisation.

La modulation en fréquence produit, en l'absence de signal, une modulation d'amplitude due en partie à l'oscillateur mais surtout, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, à la susceptibilité électronique du matériau magnétique. On sait qu'un oscillateur marginal est sensible seulement à la composante absorption qui est ici "χ" définie par les équations (15). Si l'on appelle $g(\omega)$ la partie nucléaire du signal d'absorption, la tension détectée peut s'écrire :

$$V = a\omega^2 + b\omega + c + g(\omega),$$

en admettant que les signaux indésirables évoluent lentement par rapport à la largeur de la raie.

Soit $\Delta\omega \cos \Omega t$ l'excursion de la modulation en fréquence. La variation de tension qui en découle et qui se trouve amplifiée par l'amplificateur basse fréquence est :

$$\Delta V = [2\ a\omega + b + g'(\omega)]\ \Delta\omega \cos \Omega t + [2\ a + g''(\omega)]\ \frac{\Delta\omega^2}{4} \cos 2\Omega t + \ldots$$

Si l'on effectue à la sortie de l'amplificateur basse fréquence une détection en phase habituelle (à la fréquence Ω), on obtiendra bien la dérivée $g'(\omega)$ de la courbe d'absorption, mais aussi une dérive importante correspondant au terme $2a\omega + b$; c'est pourquoi on effectue la détection en phase à la fréquence 2Ω. Le terme constant $2a$ n'étant pas gênant, la courbe enregistrée est la dérivée seconde $g''(\omega)$ de la partie nucléaire de l'absorption.

Le rapport signal sur bruit obtenu est environ $\psi = 50$ (figure 8), en accord raisonnable avec le calcul du paragraphe 1($\psi = 300$). La différence peut provenir en particulier du facteur de bruit de l'appareillage que l'on a supposé égal à l'unité.

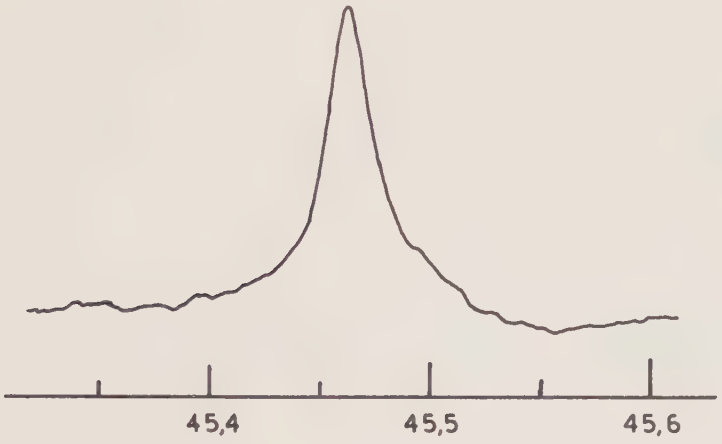

Fig. 8 - Courbe de résonance des noyaux de ^{57}Fe dans le fer métallique (fréquences en MHz).

4 - RESULTATS DES MESURES -

Nos mesures ont été effectuées entre 77°K et 400°K. La forme de la raie n'est pas représentable par une courbe simple (figure 8). La largeur à mi-hauteur de la dérivée seconde est :

$$2\Delta\nu = 30 \text{ kHz soit } 2\Delta H = 218 \text{ gauss.}$$

Les fréquences de résonance en fonction de la température ont été mesurées avec une bonne précision : ± 5 kHz et nous les avons comparées avec les mesures d'aimantation spontanée du fer (figure 9) [23]. La normalisation des deux courbes a été faite à 0°K, la fréquence de résonance à 1,5°K ayant été mesurée par écho de spin (voir chapitre suivant) et trouvée égale à $\omega_o/2\pi = 46,66$ MHz.

La figure 9 montre un désaccord extrêmement net entre la variation de l'aimantation spontanée et la variation de la fréquence de résonance.

Essayons d'analyser les origines possibles de ce désaccord. On peut définir, dans le métal, une densité de spin $\vec{S}$ et un rapport gyromagnétique g qui donnent l'aimantation $\vec{M} = -g\beta\langle\vec{S}\rangle$. L'interaction hyperfine peut s'écrire

$$\mathcal{H}_n = A\ \vec{I}.\vec{S}$$

d'où la fréquence $\hbar\Omega_n = \langle\mathcal{H}_n\rangle/I = \langle A\ S_z\rangle$, Oz étant la direction de l'aimantation. La moyenne est prise sur la fonction d'onde électronique. L'interaction entre les phonons et les excitations magnétiques (magnons) est faible d'où

$$\langle AS_z\rangle = \langle A\rangle\langle S_z\rangle. \qquad (15)$$

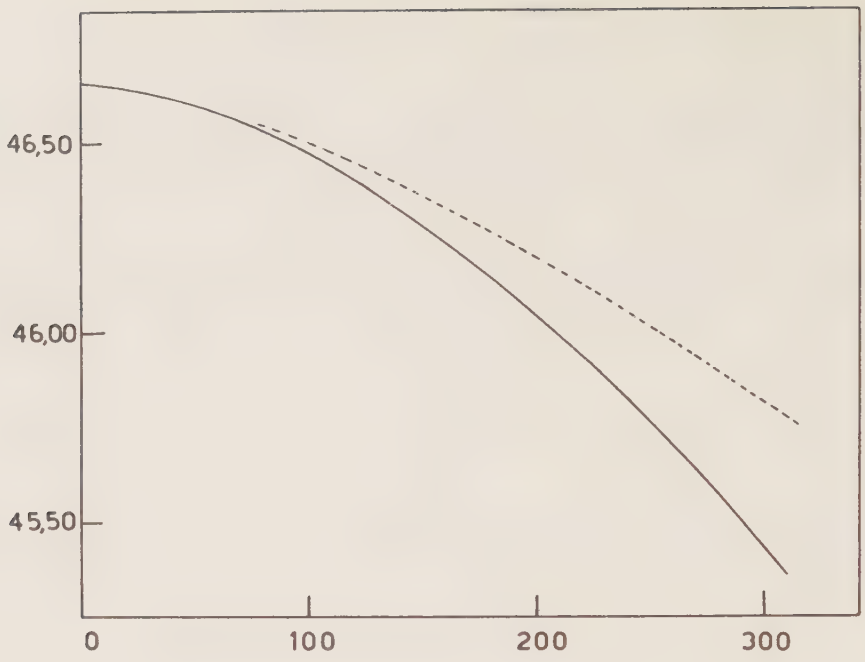

Fig. 9 - Fréquence de résonance des noyaux de ^{57}Fe dans le fer métallique en fonction de la température en °K. La courbe en trait plein est expérimentale et la courbe en pointillé correspond à la variation de l'aimantation à saturation.

Dans notre cas $\langle A \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ varient sous l'effet de la température, mais aussi de la dilatation.

Une étude de Benedek et Armstrong [24] a montré que $\langle A \rangle$, défini par (15) (à volume constant), dépendait de la température. Ils interprètent ce phénomène par une excitation thermique des électrons à l'intérieur de la bande d.

5 - INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE -

Nous avons vérifié que, comme dans le cas du cobalt, la fréquence de résonance ne change pas lorsqu'on applique un champ magnétique : seul le signal de résonance décroît. Nous donnerons quelques résultats quantitatifs sur ce sujet dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

RELAXATION DANS LE FER ET LE NICKEL MÉTALLIQUES

La résonance des noyaux de nickel-61 dans le nickel métallique a été découverte par Budnick et ses collaborateurs [25], ce qui nous a permis d'étudier également la relaxation dans ce corps. La fréquence de résonance est de 26,02 MHz à 298°K.

1 - PRINCIPE DES MESURES -

Les expériences de résonance nucléaire effectuées en passage lent permettent de mesurer les fréquences de résonance et de connaître les formes de raie, mais on peut difficilement en déduire des renseignements sur la relaxation et l'origine de la largeur de raie. Nous allons rappeler le principe de la méthode des échos de spin [1, 32] qui permet de mesurer commodément ces différentes grandeurs.

Si on applique un champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ tournant à la fréquence de Larmor, pendant un temps t, court par rapport aux temps de relaxation et à l'inverse de la largeur de raie $\Delta\omega$, l'aimantation nucléaire $\vec{m}$ pivote autour de $\vec{H}_1$ d'un angle $\alpha = \gamma H_1 t$. Si $\alpha = 90°$ on dit que l'on a réalisé une impulsion de 90°, si $\alpha = 180°$, une impulsion de 180°.

a) Précession libre.

Si, partant de la position d'équilibre, on applique à l'aimantation nucléaire une impulsion de 90°, l'aimantation va précesser autour du champ de résonance (et donc induire un courant dans la bobine) à la fréquence de Larmor. Le temps de décroissance est de l'ordre de l'inverse de la largeur de raie. On peut montrer que la courbe de décroissance est la transformée de Fourier de la courbe de résonance obtenue en passage lent à faible niveau.

b) Echo de spin.

Si la largeur de raie provient totalement ou partiellement de l'inhomogénéité du champ de résonance, la décroissance du signal de précession libre est due à l'incohérence des signaux émis par les différents spins par suite de la répartition des fréquences de Larmor. Il est possible de rétablir la cohérence, donc le signal, de la façon suivante. Supposons que l'on applique, au temps t, une impulsion de 90° : on observe un signal de précession libre. Si on applique au temps $t = \tau/2$ une impulsion de 180°, on peut montrer qu'au temps $t = \tau$ il y aura remise en phase des signaux émis par les différents spins : on observe un "écho de spin". La forme de l'écho peut être considérée comme provenant de la réunion de deux signaux de précession libre.

c) Etude de la relaxation transverse.

Si le champ de résonance est homogène, la décroissance du signal de précession libre est proportionnelle à la décroissance de la composante transverse de l'aimantation nucléaire ; s'il existe un temps de relaxation unique T_2, le signal décroît simplement comme e^{-t/T_2}.

Si le champ de résonance est inhomogène (ce qui est le cas du champ local dans les corps ferromagnétiques), on utilise la méthode des échos de spin : lorsque le temps τ d'apparition de l'écho varie, son amplitude varie, restant proportionnelle à l'aimantation transverse, on peut donc de cette façon s'affranchir de l'inhomogénéité du champ de résonance.

d) Etude de la relaxation spin réseau.

Si on modifie la composante m_z de l'aimantation nucléaire (par exemple en la détruisant par saturation ou en la retournant par une impulsion de 180°), on peut étudier ensuite le retour à l'équilibre en mesurant $m_z(t)$. La valeur de la composante $m_z(t)$ se mesure soit par l'amplitude du signal de précession libre suivant une impulsion de 90° appliquée au temps t, soit par l'amplitude de l'écho produit par une séquence très rapprochée 90°-180°.

Cette dernière méthode est meilleure si la largeur inhomogène est très grande : la précession libre décroît trop vite pour pouvoir en mesurer avec précision la valeur de départ.

La relaxation nucléaire dans le fer métallique, le nickel métallique et le grenat d'yttrium et de fer a été étudiée par ces méthodes d'impulsion, avec un appareillage dont nous allons décrire le principe.

2 - APPAREILLAGE -

Le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 10. Les impulsions de radiofréquence sont fournies par un oscillateur que l'on peut débloquer à l'aide d'impulsions rectangulaires de durée réglable provenant de deux générateurs, l'un pour les impulsions de 90°, l'autre pour les impulsions de 180°.

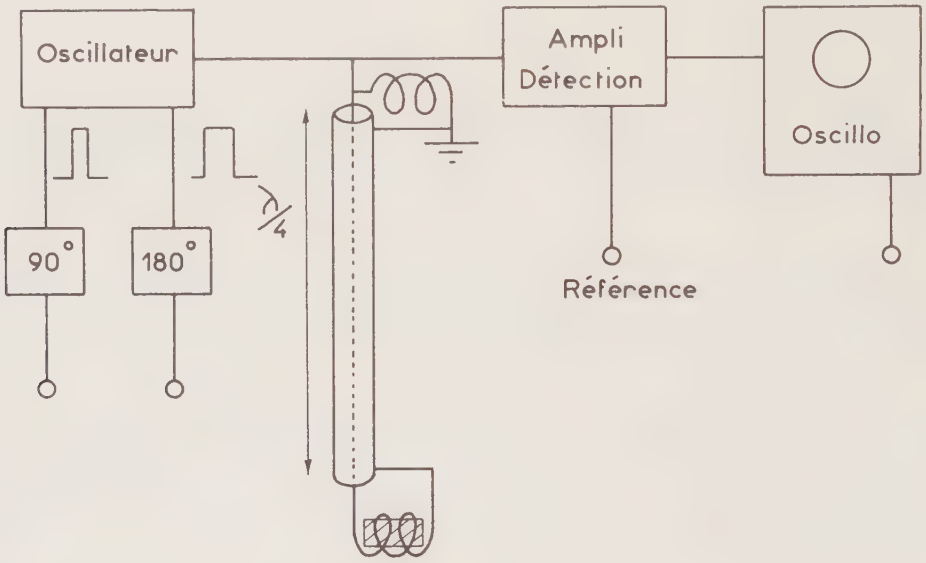

Fig.10 - Schéma de l'appareil utilisé pour la mesure des temps de relaxation par écho de spin.

Les impulsions de radiofréquence sont incohérentes, en ce sens que la phase du champ de radiofréquence n'est pas la même d'une impulsion à l'autre, mais on peut voir que ce fait n'a pas d'importance par suite de la grande largeur inhomogène de la raie.

Les signaux de précession libre ou d'écho sont amplifiés par un amplificateur de bande passante d'environ 10 MHz, accordé à la fréquence de résonance ; la détection possède une bande passante de 2 MHz. On peut injecter, en un point de l'amplificateur, une tension de référence provenant d'un générateur extérieur ; on obtient donc des battements avec le signal de précession nucléaire ce qui permet, d'une part, de rendre la détection linéaire pour les signaux faibles et, d'autre part, de pouvoir mesurer la fréquence de résonance nucléaire.

Le temps mort de l'ensemble de l'appareillage, après une impulsion de radiofréquence, est d'environ 3 μs.

La bobine contenant l'échantillon est placée à l'extrémité d'un câble coaxial de longueur $\lambda/4$ environ. Ce câble permet l'introduction de l'échantillon à l'intérieur d'un cryostat pour les mesures à basse température.

3 - REPARTITION DES FACTEURS D'AUGMENTATION -

La méthode des échos de spin met bien en évidence l'effet d'augmentation du champ de radiofréquence : une impulsion de 90° demande normalement un champ H_1 tel que $\gamma H_1 t = 1$ si t est la durée de l'impulsion.

En réalité il faut un champ de radiofréquence beaucoup plus faible : on peut connaître facilement le facteur d'augmentation si l'on connaît les caractéristiques de la bobine.

Si on fait varier la longueur ou l'intensité H_1 de l'impulsion, le signal de précession libre doit varier comme $\sin \gamma H_1 t$ mais, dans le cas de la résonance nucléaire dans les parois de Bloch, il reste sensiblement constant pour un grand domaine de variation du produit $H_1 t$, ce qui ne peut s'expliquer que si le facteur d'augmentation n'est pas le même pour tous les spins nucléaires. Cette répartition peut provenir de deux effets :

a) Influence de la direction du champ de radiofréquence par rapport à la paroi.

Nous avons vu, au chapitre II (figure 5), que le champ magnétique est pratiquement sans action lorsqu'il est perpendiculaire à la paroi : il existe donc un effet de répartition des facteurs d'augmentation dus à l'orientation des parois par rapport au champ de radiofréquence.

b) Distribution des facteurs d'augmentation à l'intérieur d'une paroi donnée.

La démonstration de la formule 6 donnant le facteur d'augmentation suppose que la rotation de l'aimantation à l'intérieur de la paroi est uniforme (figure 6), c'est-à-dire $d\vartheta/dz = Cte$. En fait, pour une substance à anisotropie uniaxiale [17], on a :

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{1}{a} \left(\frac{K}{J}\right)^{1/2} \sin \vartheta,$$

K étant l'énergie d'anisotropie, J l'énergie d'échange et a la maille du réseau. Le facteur d'augmentation étant directement proportionnel à $d\vartheta/dz$, il en résulte une seconde variation du facteur d'augmentation, fonction de la position du noyau dans la paroi.

4 - LARGEUR DE RAIE -

La méthode des échos de spin montre que la largeur de la raie obtenue en passage lent est d'origine inhomogène. Dans le fer la forme de l'écho reste constante en fonction de la température, la largeur à mi-hauteur étant $2\Delta\tau = 18 \mu s$.

Cette détermination est en bon accord avec les mesures de largeur de raie effectuées en passage lent ($2\Delta\nu = 30$ kHz) : en prenant une forme de Lorentz pour la raie, la largeur de l'écho devrait être

$$2\Delta\nu = \frac{\text{Log } 2}{\pi \Delta\nu} = 15 \mu s.$$

De Gennes et Friedel ont proposé [26] une explication de l'inhomogénéité du champ de résonance basée sur l'influence du champ démagnétisant à la surface de l'échantillon : dans un métal, la faible pénétration du champ de radiofréquence ne permet de voir que la surface des grains de l'échantillon ; il existe à la surface un gradient de champ magnétique qui est le même que celui qui permet l'observation des parois dans la méthode de Bitter. Le calcul donne une largeur de raie de l'ordre du champ d'anisotropie H_A, ce qui est d'un ordre de grandeur raisonnable. L'anisotropie dans le nickel étant beaucoup plus faible que dans le fer, la largeur inhomogène devrait y être également plus faible mais, expérimentalement, on constate l'inverse, ce qui prouve que la largeur de raie n'est pas entièrement due à ce phénomène.

Une autre origine possible de la largeur réside dans les imperfections du réseau cristallin existant à l'intérieur de l'échantillon, qui peuvent modifier le champ local à leur voisinage.

5 - TEMPS DE RELAXATION DANS LE FER ET LE NICKEL METALLIQUES -

Weger a montré [27][28] que les temps de relaxation mesurés sont fonction de l'intensité des impulsions de champ de radiofréquence : pour des champs très élevés, on excite les noyaux situés dans les domaines et, pour des champs faibles, les noyaux situés au centre des parois de Bloch. C'est dans ce dernier cas que nos mesures ont été effectuées [29]. Les figures 11 et 12 montrent les temps de relaxation en fonction de la température.

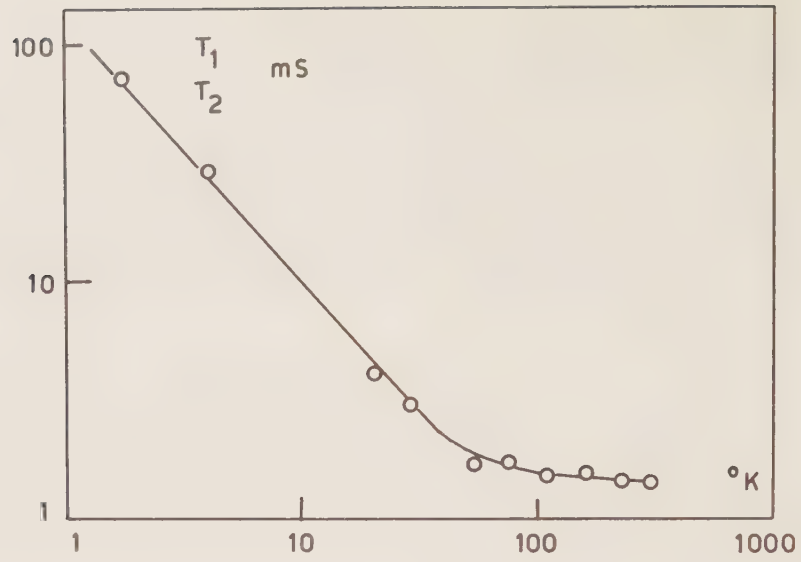

Fig.11 - Temps de relaxation dans le fer métallique en fonction de la température.

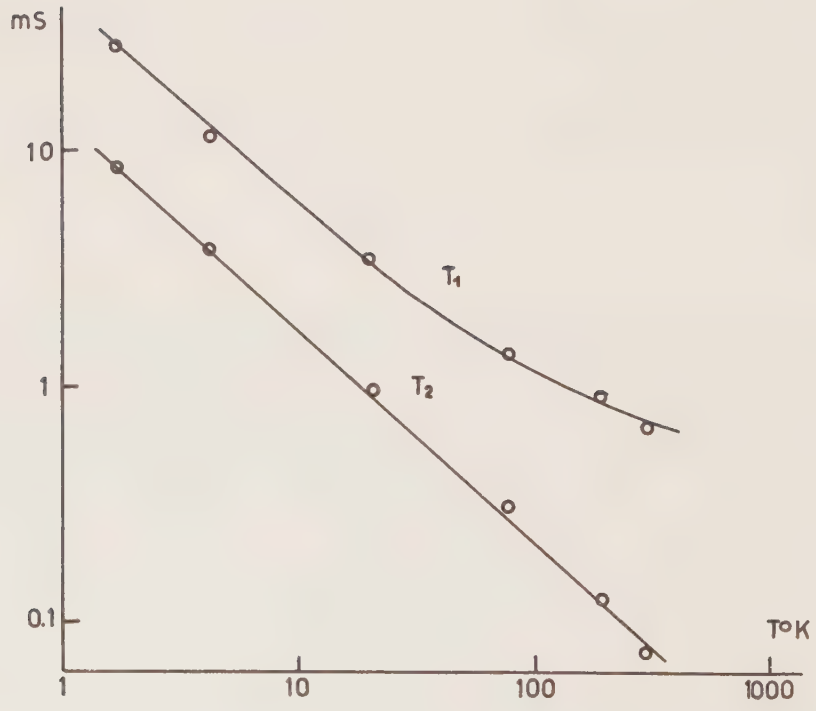

Fig.12 - Temps de relaxation dans le nickel métallique en fonction de la température.

La variation des temps de relaxation en 1/T à basse température suggère une relaxation par électrons de conduction et peut s'expliquer, selon Weger [27], par un couplage entre les électrons de conduction et les ondes de spin. La brièveté du temps de relaxation T_2 du nickel pose un problème théorique et doit être liée à la structure ferromagnétique particulière de ce corps.

6 - INTERACTIONS SPIN-SPIN -

Dans tous les cas examinés, la relaxation transverse est due, comme la relaxation longitudinale, aux champs fluctuants existant à l'emplacement du noyau, correspondant au terme $\delta(\vec{A}\vec{S})$ de l'hamiltonien (2). Le temps de relaxation dû au champ fluctuant décroît quand la température croît et, s'il existait une interaction spin-spin non négligeable (représentée par un temps T_{ss}), le temps de relaxation T_2 mesuré devrait rester constant et égal à T_{ss} en-dessous d'une certaine température.

Weger [27] a observé nettement une interaction spin-spin dans le cobalt métallique et, plus difficilement, dans des échantillons de fer enrichi en isotope 57 et de nickel enrichi en isotope 61.

Le second moment, calculé par la méthode de Van Vleck pour l'interaction dipolaire et l'interaction indirecte de Suhl (voir appendice III) est de l'ordre de $\Delta^2 \sim 10^2$ hertz^2 dans le fer et dans le nickel (l'interaction de Suhl est probablement encore beaucoup plus grande dans le cas des parois, étant donné leur spectre d'excitation [30]).

La faible abondance isotopique et le petit moment des noyaux ^{57}Fe et ^{61}Ni ne suffisent donc pas à expliquer l'absence d'interaction spin-spin observable (les temps de relaxation T_2 mesurés sont de l'ordre de 0,1 s à 1,5°K).

Ce fait provient sans doute de l'influence de la largeur inhomogène sur l'interaction spin-spin. Lorsque la largeur $\Delta\omega$ est inhomogène à l'échelle microscopique, Portis a montré [31] que l'interaction spin-spin est réduite du fait qu'un terme tel que $I_+ I'_-$ n'est plus exactement séculaire ; si $\Delta\omega^2 \gg \Delta^2$, second moment de Van Vleck, il existe alors un temps de relaxation transverse :

$$\frac{1}{T_{ss}} \sim \frac{\Delta^2}{\Delta\omega} \ll \Delta .$$

Remarquons que le mécanisme de De Gennes et Friedel donne une inhomogénéité macroscopique et ne contribue donc pas à cet effet.

7 - INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE -

Nous avons vérifié, par passage lent, qu'un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ ne change pas la fréquence de résonance : seule l'intensité du signal diminue. Nous avons examiné ce second point plus quantitativement par écho de spin.

a) Champ magnétique $\vec{H}_0$ parallèle à $\vec{H}_1$

On constate, sur la figure 5, que l'effet est de diminuer la dimension des parois sensibles au champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ (donc celles qui contiennent les noyaux effectivement observés). Les particules étant sensiblement sphériques, le signal doit disparaître pour une valeur de H_0 voisine de $\frac{4\pi M_s}{3}$ = 8000 gauss, ce qui est effectivement observé sur la figure 13.

b) Champ magnétique H_0 perpendiculaire à H_1

Les parois utiles sont beaucoup plus difficiles à chasser dans ce deuxième cas.

Cette expérience est une confirmation du fait que l'on excite seulement la résonance des noyaux situés dans les parois de Bloch.

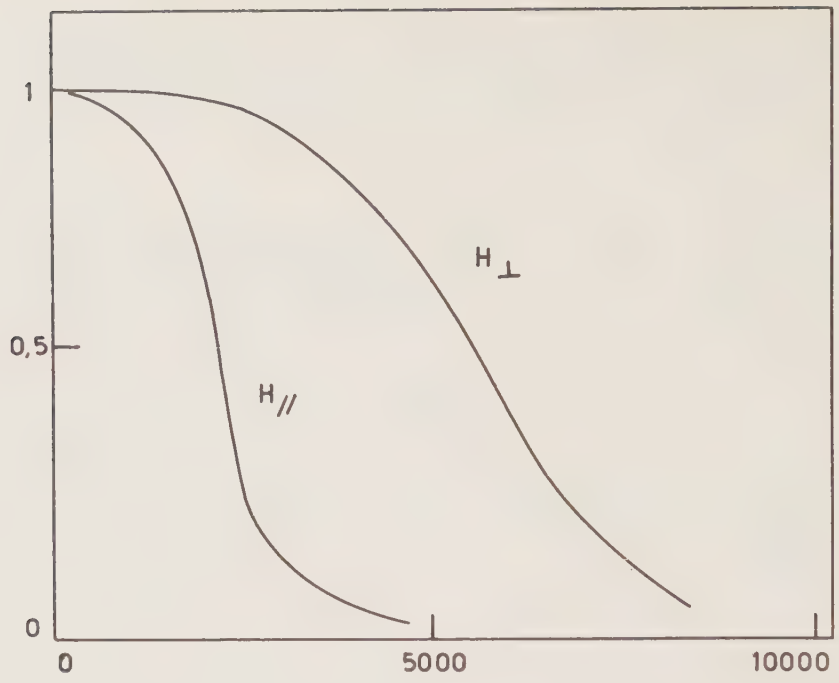

Fig. 13 - Intensité du signal de résonance nucléaire dans le fer métallique en fonction du champ magnétique en gauss.

CHAPITRE V

CHAMPS LOCAUX DANS LE GRENAT D'YTTRIUM ET DE FER

1 - INTRODUCTION -

La résonance nucléaire dans les corps ferromagnétiques métalliques soulève de difficiles problèmes d'interprétation, comme nous l'avons vu, en particulier dans la relaxation. Ce fait provient, en partie de ce que l'on connaît mal leur structure électronique, mais, principalement, de la complication supplémentaire apportée par les parois de Bloch dont il est difficile de s'affranchir dans le cas d'un métal.

Nous avons déjà remarqué que si l'on chasse les parois de Bloch par un champ magnétique extérieur, il faut que l'échantillon soit massif et le champ démagnétisant uniforme pour que la raie ne soit pas élargie de façon inhomogène : une telle expérience, effectuée avec un métal, donnerait un signal très mauvais étant donnée la faible pénétration du champ de radiofréquence.

Ces raisons nous ont amenés à nous intéresser plutôt aux substances isolantes. Les ferromagnétiques isolants sont très rares, mais il existe de nombreuses substances ferrimagnétiques. La complication entraînée par l'existence de deux sous-réseaux dans un ferrimagnétique est très faible [32] (voir appendice I) ; en particulier, le spectre des ondes de spin comporte une branche basse fréquence, seule utile à basse température et dont la loi de dispersion est la même que pour un ferromagnétique.

Les substances dont le magnétisme est le plus simple et le mieux connu sont les grenats découverts à Grenoble [33].

La différence avec les ferrites traditionnelles provient principalement du fait que leur structure cristalline est bien définie et que tous les ions magnétiques possèdent la même charge (il n'y a pas de possibilité de transfert de charge).

2 - STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNETIQUE DES GRENATS DE TERRE RARE (OU D'YTTRIUM) ET DE FER -

Les grenats sont des composés de formule $5Fe_2O_3$, $3M_2O_3$, M pouvant être de l'yttrium ou un des métaux de terres rares. Le réseau est cubique centré du groupe d'espace $O_h(10)$-Ia3d, la maille correspondant au cube comprend 64 ions [34] (exception faite de l'oxygène) répartis dans trois sortes de sites dont nous donnons ci-dessous le nombre et l'environnement en oxygène :

16 ions Fe^{3+} dans les sites a octaédrique
24 " Fe^{3+} " " " d tétraédrique
24 " M^{3+} " " " c dodécaédrique

Les moments magnétiques des deux sous-réseaux de fer a et d sont couplés antiferromagnétiquement [35] par de fortes interactions d'échange, les moments de terres rares des sites c étant couplés aux réseaux a et d, en sens inverse des moments des sites d, par des interactions beaucoup plus faibles.

Notre étude a porté sur le grenat d'yttrium et de fer dont les propriétés magnétiques sont simples et très bien connues ; dans la suite, nous le désignerons uniquement sous le nom de grenat.

L'aimantation du grenat, qui ne provient que du fer, est dirigée le long de l'aimantation du sous-réseau d(le plus abondant en ion Fe^{3+}) ; les ions Fe^{3+}, d'après la règle de Hund, sont dans un état S ; leur moment magnétique est 5β ; l'aimantation d'une molécule de grenat est donc 10β à la température de 0°K, valeur observée expérimentalement [36]. La température de Curie est de 560°K.

3 - RESUME DES EXPERIENCES EFFECTUEES SUR LE GRENAT. ORIGINE DU CHAMP LOCAL -

Le champ local dans chacune des deux sortes de sites a et d du grenat a été mesuré par I. Solomon à l'aide de l'effet Mössbauer [37]. Nous avons ensuite observé la résonance dans les parois de Bloch [38].

Les fréquences de résonance, distinctes pour chaque sorte de site, sont les suivantes :

	sites a	sites d
fréquence de résonance à 0°K	76,10 MHZ	64,95 MHz
champ local correspondant	550 000 gauss	470 000 gauss

La connaissance des fréquences de résonance dans les parois de Bloch a permis d'observer et d'étudier les propriétés de la résonance hors des parois, dans un échantillon sphérique aimanté à saturation.

Pour clarifier l'exposé, les résultats ne seront pas présentés dans cet ordre chronologique. Nous allons d'abord examiner les différentes contributions au champ local.

Dans un modèle ionique, le champ local peut être considéré comme provenant d'une part de la structure hyperfine de l'ion qui porte le noyau et, d'autre part, du champ créé par les autres dipoles magnétiques de l'échantillon, que nous appellerons champ dipolaire. En effet, pour des ions éloignés, l'interaction électron-noyau se réduit au champ magnétique calculable classiquement, créé par les moments magnétiques de ces ions.

La structure hyperfine d'un ion Fe^{3+} (état ^6S) comprend un terme isotrope prépondérant de la forme $A\,\vec{I}\,\vec{S}$. Le champ local correspondant $AS/\gamma\hbar$, dirigé le long du moment magnétique de l'ion, est de l'ordre de 500 000 gauss. Ce terme d'origine complexe [7] dépend de l'environnement de l'ion, qui modifie la fonction d'onde et en particulier sa valeur à l'emplacement du noyau.

Les autres contributions au champ local (partie anisotrope de la structure hyperfine et champ dipolaire) sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de 1000 gauss) ; elles n'interviendront donc que par leur projection sur la partie isotrope donc sur le moment magnétique de l'ion porteur du noyau : la direction du champ local n'est pratiquement pas affectée.

L'évaluation théorique du terme isotrope est un problème très difficile ; il n'en est pas de même des termes anisotropes qui sont responsables, comme nous le verrons, d'une structure des raies de résonance.

4 - CHAMP DIPOLAIRE -

a) Remarque.

Les ions Fe^{3+} étant dans un état S (fonction d'onde à symétrie sphérique), le champ magnétique statique produit par un ion donné est le même que celui d'un dipole classique ayant pour moment la valeur moyenne thermique du moment magnétique de cet ion. Cette remarque est importante pour la validité du calcul du champ dipolaire à courte distance en admettant que le noyau étudié se trouve en dehors de la couche électronique de l'ion qui crée ce champ dipolaire. Cette situation est bien réalisée dans le grenat où les ions Fe^{3+} sont séparés par des ions O^{2-} diamagnétiques ; en revanche, dans le cas du fluorure de manganèse MnF_2, le champ à l'emplacement d'un noyau de fluor n'est pas simplement le champ dipolaire créé par des dipoles ponctuels placés à l'emplacement des ions Mn^{2+} : la valeur de la fonction d'onde de l'ion Mn^{2+} est loin d'être négligeable à l'emplacement d'un noyau de fluor.

b) Effet du champ démagnétisant.

Supposons que l'échantillon soit aimanté à saturation, et de forme telle que le champ démagnétisant soit uniforme (pour ne pas élargir la raie). Nous avons à calculer le champ créé en un point 0 de l'échantillon par un ensemble de dipoles $\vec{\mu}_i$ tous alignés. On peut séparer cette somme

en deux. Nous examinerons, au paragraphe suivant, la contribution des dipoles contenus dans une sphère de centre 0 et de rayon R (figure 14). On peut montrer que le reste de l'échantillon, si R est grand par rapport à a, maille du réseau, peut être considéré comme aimanté uniformément avec une intensité $M_S = \frac{\Sigma \vec{\mu}_i}{\text{volume}}$. Le champ créé en 0 par ces dipoles est donc la différence du champ démagnétisant de l'échantillon et du champ démagnétisant de la sphère :

$$H_0 = \left(\frac{4\pi}{3} - N_z\right) M_S \quad \text{(en projection sur } M_S\text{)} \tag{16}$$

$-N_z M_S$ étant la projection du champ démagnétisant de l'échantillon le long de l'aimantation supposée dirigée suivant Oz. N_z est donc la composante diagonale suivant Oz du tenseur donnant le champ démagnétisant ; pour trois directions rectangulaires xyz on a la relation $N_x + N_y + N_z = 4\pi$. Dans le cas particulier de nos échantillons, taillés en forme de sphère, H_0 est évidemment nul.

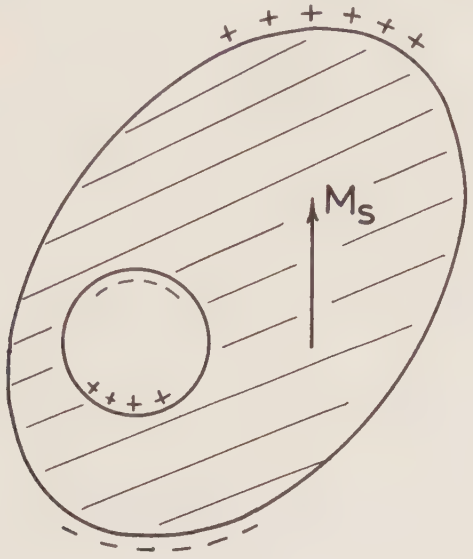

Fig. 14

Reste à considérer l'influence des dipoles contenus dans la sphère de rayon R qui est le champ dipolaire proprement dit et que nous noterons H_d.

c) Structure dipolaire.

On peut montrer que, si le réseau était un réseau de Bravais cubique (ou plus généralement si l'environnement du point 0 avait la symétrie cubique) le champ dipolaire en 0 serait nul. Mais, dans le cas du grenat, l'environnement d'un site donné n'est pas cubique et le champ dipolaire, qui n'est donc plus forcément nul, a pour valeur, en projection sur le dipole $\vec{\mu}_o$ (figure 15) :

$$H_d = \sum_{i \neq 0} \frac{3\cos^2 \alpha_i - 1}{r_i^3} \mu_i \tag{17}$$

Cette expression peut se simplifier en remarquant que l'environnement d'un site a donné possède une direction <111> comme axe de symétrie ternaire et l'environnement d'un site d une direction <100> comme axe de symétrie inversion d'ordre 2.

En effet, on peut écrire, d'après la formule d'addition des harmoniques sphériques [39], les angles ϑ étant rapportés à l'axe de symétrie Oz du site donné (figure 15) :

$$3\cos^2\alpha_i - 1 = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)(3\cos\vartheta_i - 1)$$
$$+ \left[\frac{1}{3}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta_i\cos\vartheta_i\, e^{i\phi}\, e^{-i\phi_i} + \text{C.C.}\right.$$
$$\left. + \frac{4}{3}\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta_i\, e^{2i\phi}\, e^{-2i\phi_i} + \text{C.C.}\right].$$

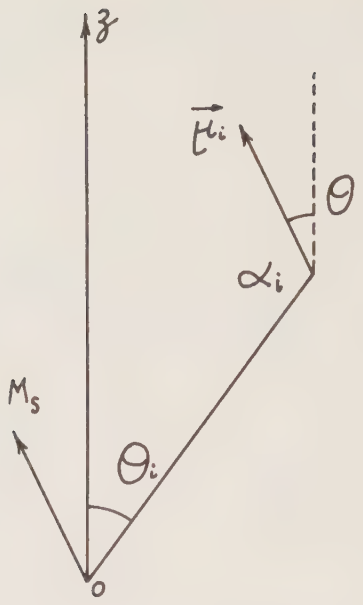

Fig. 15

Les termes entre crochets donnent zéro pour les symétries données ; la formule (17) peut donc s'écrire :

$$H_d = (3\cos^2\vartheta - 1)\sum_i \frac{1}{2}\frac{3\cos^2\vartheta_i - 1}{r_i^3}$$

Les valeurs de H_d ont été calculées [40] en fonction des aimantations des sous-réseaux de fer ; les valeurs à 0°K, lorsque tous les moments $\vec{\mu}_i$ ont une aimantation $|\mu_i| = 5\beta$, sont :

$$\begin{aligned} &\text{sites 16a} \quad H_d = (3\cos^2\vartheta - 1)\ 2044 \text{ gauss} \ ; \ \vartheta = \text{angle}(\vec{M},\ 111) \\ &\text{sites 24d} \quad H_d = (3\cos^2\vartheta - 1)\ 8{,}6 \ \text{ gauss} \ ; \ \vartheta = \text{angle}(\vec{M},\ 100) \end{aligned} \qquad (18)$$

Le champ dipolaire H_d doit donc décomposer la raie de résonance du site 16a en quatre raies d'égales intensités correspondant aux quatres sortes d'environnement possible (4 directions <111>). De même on doit obtenir trois raies pour les sites 24d (3 directions <100>).

5 - ANISOTROPIE DE LA STRUCTURE HYPERFINE DE L'ION QUI PORTE LE NOYAU -

Si l'environnement d'un ion Fe^{3+} était rigoureusement cubique, la structure hyperfine serait isotrope ; mais les environnements sont étirés suivant les axes de symétrie des sites décrits au paragraphe précédent, faisant ainsi apparaître une composante axiale du champ cristallin.

L'opérateur champ magnétique à l'emplacement du noyau s'écrit :

$$H = -2\beta \sum_i \left[\frac{\vec{l}_i}{r_i^3} - \frac{\vec{s}_i}{r_i^3} + \frac{3(\vec{r}_i\vec{s}_i)\ \vec{r}_i}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3}\ \vec{s}_i\ \delta(r_i) \right]$$

la somme étant étendue à tous les électrons de l'ion Fe^{3+}.

Le terme $-2\beta \sum_i \frac{8\pi}{3}\vec{s}_i\ \delta(r_i)$ est responsable de la partie isotrope de la structure hyperfine (~ 500 000 gauss) dont il a été question au paragraphe 3.

Le terme $-2\beta \sum_i \frac{\vec{l}_i}{r_i^3}$ donne un champ dont la partie anisotrope est de l'ordre de $2\beta r^{-3}$ $(g_{//}-g_{\perp})$ certainement inférieure à 20 gauss d'après les valeurs de g déterminées par Geschwind [41].

Le terme $-2\beta \sum_i \left[\frac{3(\vec{r}_i \ \vec{s}_i) \ \vec{r}_i}{r_i^5} - \frac{\vec{s}_i}{r_i^3} \right]$ peut se simplifier de la même façon que le champ dipolaire ; sa projection sur le moment magnétique de l'ion est :

$$H_{an} = (3\cos^2\vartheta - 1) \ 2\beta \sum_i \ \frac{1}{2} \frac{3\cos^2\vartheta_i - 1}{r_i^3} s_i \qquad (19)$$

(H_{an} a donc la même dépendance angulaire que le champ dipolaire H_d). La valeur moyenne H_{an} est évidemment nulle pour un terme ^6S mais la composante axiale du champ cristallin peut mélanger d'autres termes avec ^6S. Nous avons calculé cette composante dans un modèle de charges ponctuelles ; seul, le terme du second degré intervient à l'approximation utilisée :

$$V_{ax} = e^2 \ Vr^2 \ (3 \ \cos^2\vartheta - 1) \ ;$$

la valeur de V calculée en tenant compte des ions oxygène 0^{2-} premiers voisins est, pour les deux sites, $V = 0{,}30$ Å^{-3}.

On peut donc écrire au second ordre

$$\langle H_{an} \rangle = (3\cos^2\vartheta - 1) \frac{\langle ^6S \mid H_{an} \mid ^6D \rangle \langle ^6D \mid V_{ax} \mid ^6S \rangle}{E_{^6S} - E_{^6D}} + C.C. \qquad (20)$$

En effet, seul, un terme ^6D dont la configuration d'énergie la plus basse est $3d^4 \ 4s$, a des éléments de matrice non nuls avec ^6S.

On peut écrire explicitement :

$$\langle H_{an} \rangle = - (3\cos^2\vartheta - 1) \ \frac{4}{5} \beta \ \frac{e^2V}{\Delta E} \int_o^\infty r^{-3} R_{3d} \ (r) R_{4s} \ (r) dr \int_o^\infty r^2 R_{3d} \ (r) R_{4s} \ (r) \ dr$$

La distance entre les niveaux ^6S et ^6D des ions Fe^{3+} est sensiblement $\Delta E = 1{,}2.10^5$ cm^{-1}.

Le calcul effectué à partir des fonctions d'onde 3d de Watson [42] a donné, pour les deux sites :

$$\langle H_{an} \rangle \sim (3\cos^2\vartheta - 1) \ 1000 \text{ gauss}$$

6 - CHAMP LOCAL DANS LE GRENAT -

Nous pouvons maintenant rassembler les différentes contributions au champ local ; nous conviendrons de prendre comme direction de référence la direction du moment magnétique de l'ion Fe^{3+}, porteur du noyau de ^{57}Fe considéré (sens du champ magnétique extérieur pour les ions des sites d et sens inverse pour les ions des sites a).

Nous montrerons au chapitre suivant que la partie isotrope (prépondérante) du champ local des ions Fe^{3+} est négative c'est-à-dire dirigée en sens inverse du moment magnétique.

Les champs locaux peuvent donc s'écrire :

$$\begin{aligned} &\text{sites a} \quad H_n = - H_n^{(a)} - (H_o + H_D) + H_S^{(a)} \\ &\text{sites d} \quad H_n = - H_n^{(d)} + H_o + H_D + H_S^{(d)} \end{aligned} \qquad (21)$$

les notations étant les suivantes :

H_o : champ magnétique extérieur

$H_D = \left(\frac{4\pi}{3} - N_z\right) M_S$: effet de champ démagnétisant

$H_n^{(a)}$ et $H_n^{(d)}$: valeur absolue de la partie isotrope des champs locaux des sites a et d

$H_S^{(a)} = H_d^{(a)} + \langle H_{an}^{(a)} \rangle$: partie anisotrope provenant du champ dipolaire et de la structure hyperfine.

7 - REMARQUES SUR LE CALCUL DU TERME ANISOTROPE DE LA STRUCTURE HYPERFINE -

Le terme de structure hyperfine (19) a une forme qui le rapproche du terme d'interaction spin-spin magnétique entre les électrons 3d d'un ion Fe^{3+} :

$$V_{ss} = 4\beta^2 \sum_{ij} \left[\frac{\vec{s}_i \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{s}_i \vec{r})(\vec{s}_j \vec{r})}{r^5} \right]$$

(nous avons omis le terme de contact qui n'intervient pas ici). Pryce [43] a montré que cette interaction pouvait être à l'origine du terme $D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$ de l'hamiltonien de spin d'un ion dans l'état S (Mn^{2+} ou Fe^{3+}). Ce terme provient alors du couplage au second ordre entre V_{ss} et la composante axiale du champ cristallin :

$$D\left[S^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] = \frac{\langle 6_S | V_{ss} | 6_D \rangle \langle 6_D | V_{ax} | 6_S \rangle}{E_{6S} - E_{6D}}$$

L'élément de matrice de $V_{ss} = 4\beta^2 \sum_{ij} \frac{1 - 3\cos^2\vartheta_{ij}}{r_{ij}^3}$ n'est pas exactement le même que celui de H_{an} dans l'expression de $\langle H_{an} \rangle$; cependant les deux valeurs doivent être du même ordre de grandeur : ce sont deux valeurs moyennes $\langle r^{-3} \rangle$.

En supposant que le terme D provienne uniquement de l'interaction spin-spin on doit avoir

$$\langle H_{an} \rangle \sim \frac{D}{g\beta}.$$

L'hamiltonien de spin des ions Fe^{3+} dilués dans le grenat d'yttrium et de gallium (substance diamagnétique isomorphe du grenat) a été déterminé par Geschwind [41].

Pour les deux sites $D \sim 0,1\ cm^{-1} = 3000$ MHz d'où $\langle H_{an} \rangle \sim 1000$ gauss, ce qui est compatible avec le résultat du calcul du paragraphe 5.

L'accord numérique avec la valeur expérimentale (voir chapitre VI) n'est pas excellent par suite de la différence des éléments de matrice intervenant dans le calcul de l'interaction spin-spin et de la structure hyperfine anisotrope, mais nous remarquons que le signe des deux effets est bien le même.

CHAPITRE VI

RÉSONANCE NUCLÉAIRE DANS UN CRISTAL DE GRENAT MONODOMAINE

1 - INTRODUCTION -

Nous nous proposons de vérifier les formules (21) donnant le champ local, c'est-à-dire de montrer que celui-ci est négatif, et d'étudier les effets d'anisotropie.

Nous avons utilisé une sphère monocristalline de grenat, d'environ 6 millimètres de diamètre, qui nous a été fournie par le Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide à Bellevue. La sphère était orientée de telle façon que le champ magnétique $\vec{H}_0$ extérieur pouvait tourner dans le plan (100), le champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ restant fixé le long de [100].

L'appareillage utilisé pour observer la résonance était un auto-oscillateur fonctionnant à niveau constant, du type de ceux décrits par Robinson [44].

La détection se faisait sur l'harmonique deux de la fréquence de modulation pour les raisons déjà exposées au chapitre III.

Le champ magnétique était suffisamment intense (supérieur à 1000 gauss) pour chasser toutes les parois. Remarquons que $H_0 = 0$ puisque l'échantillon est sphérique ; il n'y a pas d'effet d'anisotropie provenant du champ démagnétisant.

2 - STRUCTURE DES RAIES -

Le champ magnétique dans le plan (100) était repéré par son angle φ avec [010], si bien que la partie anisotrope du champ local (H_s) s'écrit :

$$\begin{array}{ll} \text{sites d} & \left| \begin{array}{l} (3\cos^2\varphi - 1)\,A \\ (3\sin^2\varphi - 1)\,A \\ -A \end{array} \right. \\ \text{sites a} & \left| \begin{array}{l} \sin 2\varphi\, B \\ -\sin 2\varphi\, B \end{array} \right. \end{array}$$

(Par suite de la symétrie les quatre raies des sites a sont confondues deux à deux).

Les figures (16) et (17) montrent les structures observées à 20°K dans un champ de 2500 gauss, les valeurs de A et B que l'on en déduit sont :

A = 43,3 kHz soit 316 gauss
B = 345 kHz soit 2500 gauss.

Les valeurs de l'anisotropie de structure hyperfine ainsi mesurées sont extrêmement faibles : elles correspondent, pour les spins électroniques, respectivement à 0,06 gauss et 0,0049 gauss et seraient donc absolument inobservables par résonance paramagnétique.

En admettant que la partie dipolaire de H_s soit bien connue théoriquement (formule 18), l'anisotropie de structure hyperfine déduite par différence est de 456 gauss pour les sites a et 306 gauss pour les sites b. Son signe est bien celui que l'on attend pour une densité de spin allongée le long de l'axe de symétrie ; le signe de D de l'hamiltonien de spin de résonance paramagnétique étant négatif, la fonction d'onde est étirée si le terme $D\,[S_z^2 - S(S+1)]$ provient de l'interaction magnétique spin-spin entre les électrons. L'accord numérique entre la valeur calculée de l'aniso-

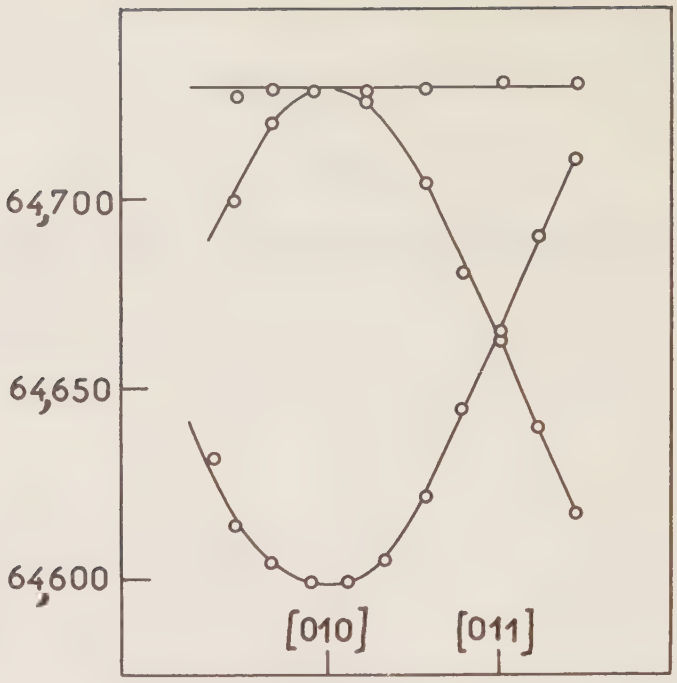

Fig.16 - Fréquences de résonance des noyaux des sites d en fonction de la direction du champ magnétique dans le plan (100).

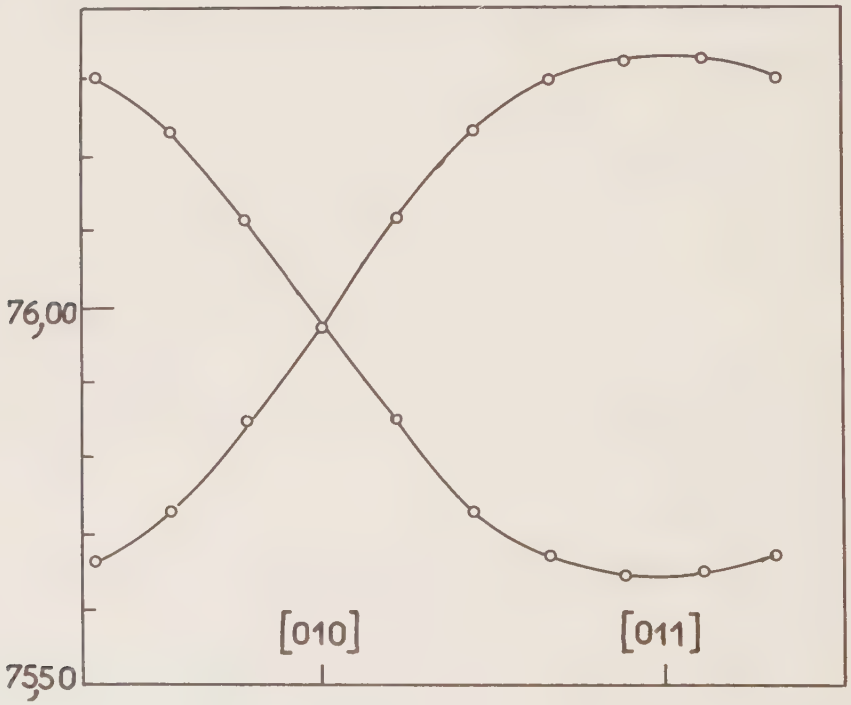

Fig.17 - Fréquences de résonance des noyaux des sites a en fonction de la direction du champ magnétique dans le plan (100).

tropie de structure hyperfine (environ 1000 gauss) et la valeur expérimentale de 300 gauss n'est pas excellent, étant donné, d'une part, la sensibilité des éléments de matrice (20) aux fonctions d'onde et, d'autre part, la simplicité du modèle des charges ponctuelles.

3 - ORIGINE DE LA LARGEUR DE RAIE -

Les largeurs de raie observées pour les deux sites dans l'échantillon de grenat sont d'environ $2\Delta\nu = 20$ kHz soit $H = 140$ gauss ; comme nous le verrons par la technique des échos de spin, les temps de relaxation T_1 et T_2 sont de l'ordre de 0,1 seconde ; la largeur est donc de nature inhomogène.

Une cause triviale de largeur pourrait être le manque de sphéricité de l'échantillon, mais ce n'était pas notre cas. Pour interpréter les largeurs de raie observées, il faut faire appel aux impuretés de terres rares présentes dans l'échantillon ; l'yttrium entrant dans la fabrication du grenat comporte un certain pourcentage de terres rares, ici environ 0,5 %, principalement du samarium, de l'erbium et du gadolinium. Ces impuretés se placent dans les sites 24 c et sont soumises à un champ d'échange de la part du réseau de fer (a, d) identique à celui existant dans le grenat de terre rare correspondant.

Ces impuretés sont à l'origine de la largeur de raie de résonance ferromagnétique [45] et, comme nous le verrons au chapitre VIII, de la relaxation nucléaire.

Les mesures d'aimantation de Pauthenet [35] montrent qu'en dessous de 30°K les terres rares sont presque totalement alignées : elles créent donc un champ dipolaire à l'emplacement des noyaux de ^{57}Fe, faisant ainsi apparaître une répartition des fréquences de Larmor. Le temps de relaxation τ des terres rares est extrêmement court et il joue ici le rôle d'un temps de corrélation : le déplacement de la fréquence de Larmor ω_j dû au moment $\vec{\mu}_j$ de la terre rare est tel que $\omega_j \tau \ll 1$. Une méthode statistique, calquée sur la méthode d'Anderson [1, 126], est parfaitement adaptée pour obtenir la forme de raie $I(\omega)$.

L'axe Oz étant pris le long de l'aimantation, on peut écrire :

$$\omega_j = \frac{3\cos^2\vartheta_j - 1}{r_j^3}\,\gamma\,\mu_j$$

Les spins nucléaires et les spins de terre rare étant très dilués, nous pouvons considérer le volume V de l'échantillon comme formant un milieu continu. La forme de raie $I(\omega)$ est la moyenne de $\delta(\omega - \omega_o - \sum_1^n \omega_j)$ pour toutes les positions des noyaux de fer et des N terres rares dans le volume V. En fait, il suffit de prendre la moyenne pour un noyau de ^{57}Fe :

$$I(\omega) = \frac{1}{V^N}\int_{V^N} \delta\left(\omega - \omega_o - \sum_1^N \omega_j\right) dv_1 \ldots dv_N$$

soit, en prenant la transformée de Fourier $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i t\omega t}$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega_o)t}\left[\frac{1}{V}\int_V e^{i\omega_j t}\,dv_j\right]^N$$

Lorsque l'on fait tendre le volume de l'échantillon vers l'infini, la densité des terres rares $n = \frac{N}{V}$ restant constante, on trouve que :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega_o)t}\; e^{-\Delta\omega t}\; dt.$$

La raie a donc une forme de Lorentz avec une largeur à mi-hauteur.

$$\Delta\omega = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}}\gamma\mu\, n$$

Pour notre échantillon, où le pourcentage de terres rares dans l'yttrium est $x = 0,5$ %, en prenant $\mu = 10\,\beta$, on trouve

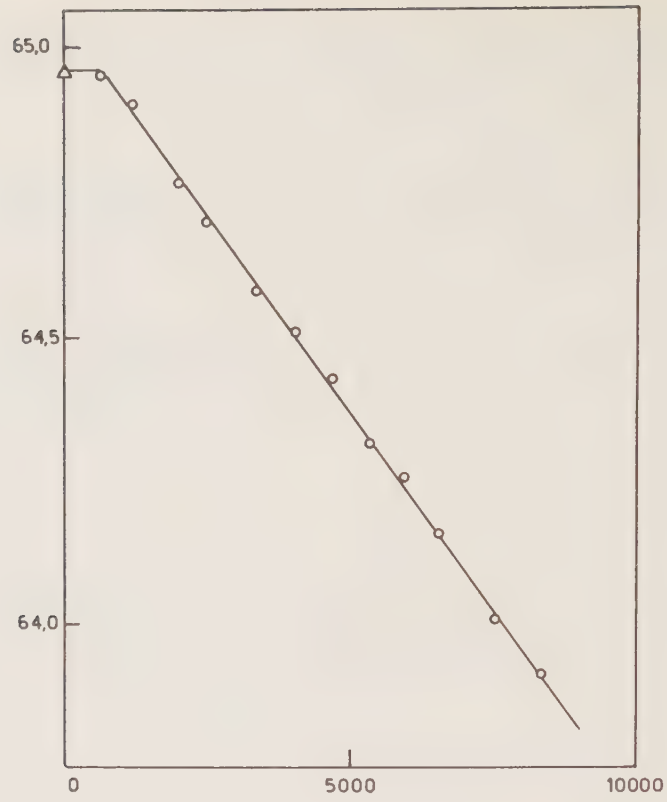

Fig. 18 - Fréquence de résonance des noyaux des sites d en fonction du champ magnétique en gauss.

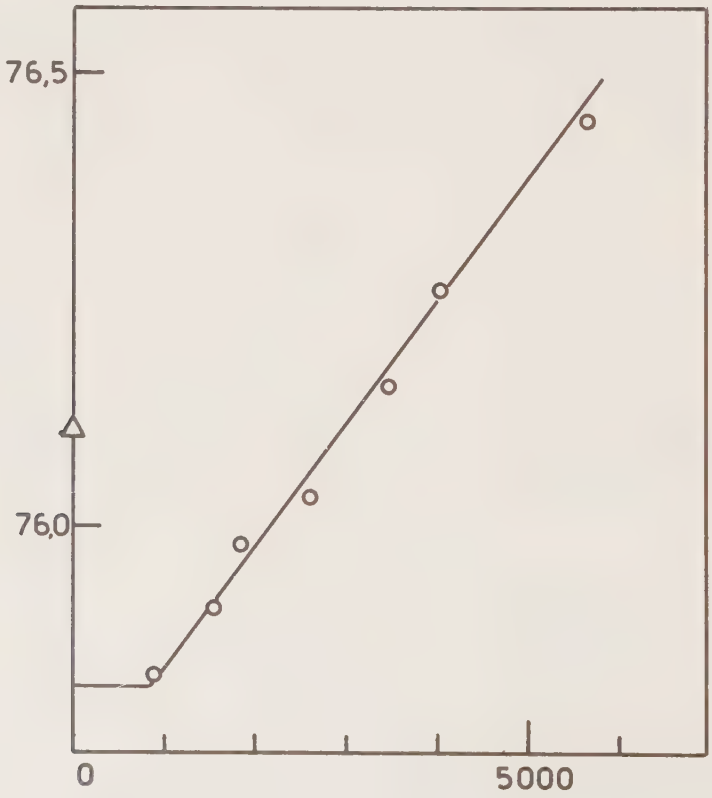

Fig. 19 - Fréquence de résonance des noyaux des sites a en fonction du champ magnétique en gauss.

$2\,\Delta H = 70$ gauss

ce qui est en accord avec la largeur expérimentale, étant donné qu'on ne connaît pas exactement la nature et la quantité de terres rares.

La largeur inhomogène de la raie, proportionnelle à l'aimantation des terres rares, devrait diminuer lorsqu'on élève la température ; elle devrait être réduite de moitié vers 100°K. Nous n'avons pas observé cet effet, le signal en passage lent étant trop mauvais dès 40°K.

4 - INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR -

Les formules 21 donnant le champ local supposent que la partie isotrope est négative (champ local dirigé en sens inverse du moment magnétique de l'ion considéré). Le signe du champ local se déduit de la remarque suivante : lorsqu'on augmente l'intensité du champ extérieur H_o, la fréquence de résonance diminue ou augmente suivant que l'aimantation du sous-réseau considéré est dirigée suivant H_o ou en sens inverse.

Les figures 18 et 19 montrent la variation de la fréquence de résonance des sites a et d en fonction de H_o (les fréquences sont rapportées au centre de gravité des structures).

La partie des courbes, pour H_o inférieur à $\frac{4\pi}{3} M_s$, lorsqu'apparaissent des parois, sera discutée au chapitre suivant.

On peut déduire de ces mesures le rapport gyromagnétique γ de ^{57}Fe : $\left|\frac{\gamma}{2\pi}\right| = \frac{\Delta\nu}{\Delta H_o}$.

La valeur obtenue $\gamma/2\pi = 139{,}2 \pm 1$ hertz/gauss est en excellent accord avec la détermination de Ludwig et Woodbury [17].

CHAPITRE VII

RÉSONANCE NUCLÉAIRE DANS LE GRENAT EN PRÉSENCE DE PAROIS DE BLOCH

Lorsqu'on observe la résonance dans les parois, on bénéficie d'un signal bien meilleur que hors des parois : le facteur d'augmentation est plus élevé (environ 1000), mais surtout on peut disposer d'échantillons beaucoup plus importants puisqu'on n'est plus limité par les dimensions des monocristaux usuels. Nous avons utilisé un échantillon en poudre, fabriqué simplement par chauffage des oxydes d'yttrium et de fer ; cette poudre contenait un excès d'oxyde Fe_2O_3 non combiné, ce qui n'apporte aucune perturbation.

Le rapport signal sur bruit obtenu a permis d'étudier la résonance depuis 1,5°K jusqu'à 400°K. Les mesures ont été faites par écho de spin.

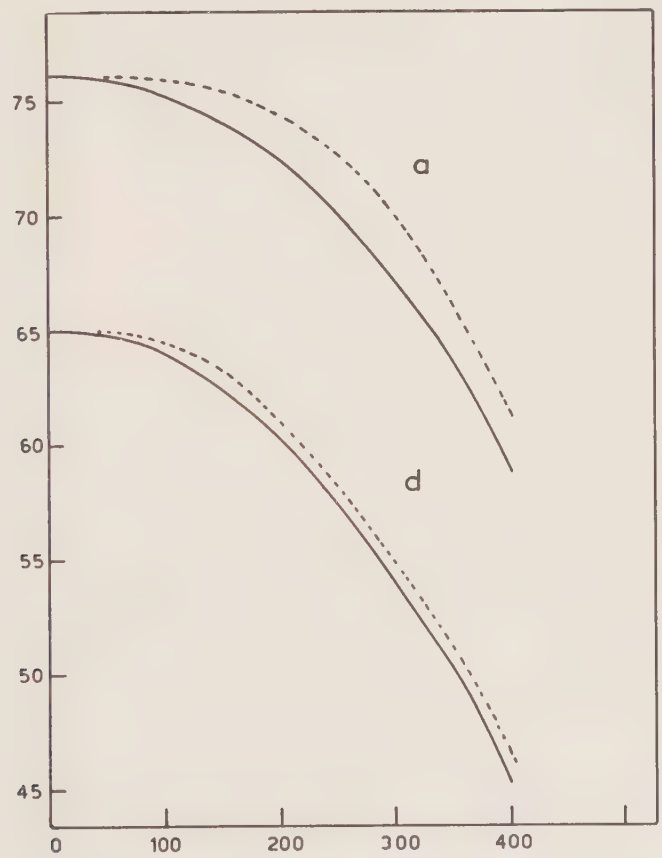

Fig.20 - Fréquences de résonance dans les parois en fonction de la température.

Nous avons rassemblé quelques données expérimentales dans le tableau ci-dessous :

	fréquences de résonance en MHz				largeur de l'écho	largeur de raie
	0°K	77°K	298°K	400°K	$2\Delta\tau$ (μs)	$2\Delta\omega$(kHz)
sites a	76,10	75,56	67,65	59,00	3,35	130
sites d	64,95	64,33	54,81	45,15	11,2	44

1 - VARIATION DES FREQUENCES DE RESONANCE AVEC LA TEMPERATURE -

Si la variation des constantes d'interaction hyperfine A avec la température est négligeable, la fréquence de résonance de chaque site doit rester proportionnelle à l'aimantation du sous-réseau correspondant. La figure 20 représente la variation des fréquences de résonance avec la température. Les aimantations des sous-réseaux ayant été calculées par Pauthenet [35] à partir d'une théorie de champ moléculaire, nous avons porté sur la même figure (courbes en pointillé) les fréquences de résonance que l'on en déduit ; le désaccord est dû à l'approximation du champ moléculaire, qui n'est pas excellente, principalement à basse température.

Une comparaison plus directe avec les données magnétiques est la comparaison avec l'aimantation à saturation globale du grenat. Nous avons calculé cette aimantation par différence des aimantations des deux sous-réseaux que l'on déduit des fréquences de résonance nucléaire, en prenant 5β pour aimantation d'un ion Fe^{3+} à 0°K. La figure 21 montre le résultat de cette comparaison (l'aimantation du grenat en fonction de la température est tirée de la référence [36].

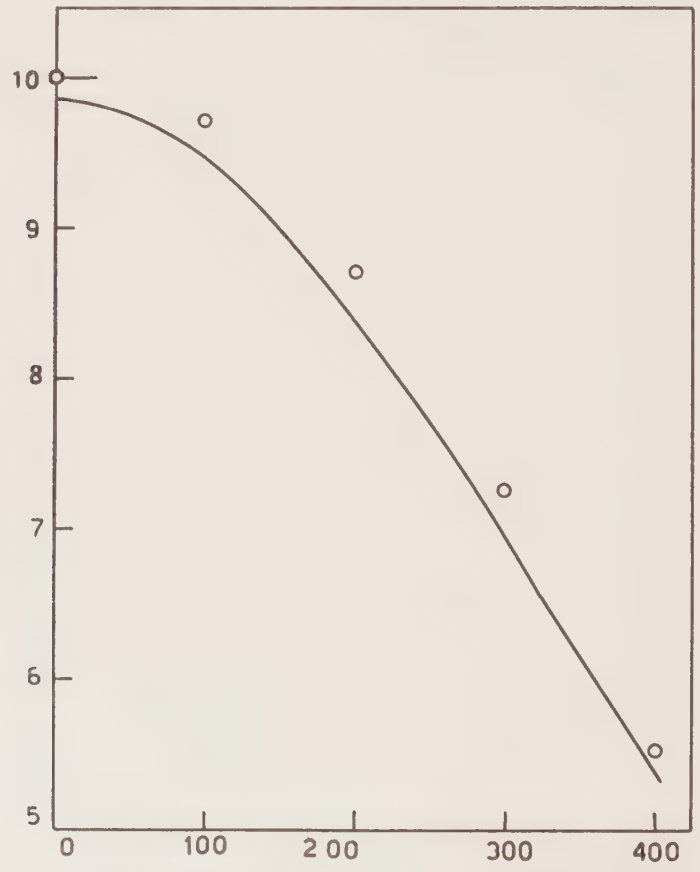

Fig. 21 - Comparaison entre l'aimantation spontanée mesurée par des méthodes magnétiques (courbe continue) et déduite des mesures de résonance magnétique (cercles).

On constate un désaccord, principalement à basse température ; en particulier, l'aimantation à 0°K, mesurée par Gilleo et Geller, n'atteint pas 10β ; cet effet provient sans doute des impuretés de terres rares existant dans leur échantillon qui s'aimantent en sens inverse de l'aimantation globale du grenat.

2 - CHAMP LOCAL DANS UNE PAROI DE BLOCH -

Dans une paroi, la structure de raies de résonance disparaît par suite de l'effet de moyenne dû à l'orientation variable de l'aimantation. Le centre de gravité de la raie ne doit toutefois pas changer dans cette moyenne puisque $\sum_i (3 \cos^2 \vartheta_i - 1) = 0$. Le champ local en un point est toujours donné par la formule (21), mais le champ démagnétisant dans une paroi de Bloch est nul : H_D a pour valeur $+ \frac{4\pi}{3} M_S$. On s'attend donc à trouver une raie de résonance élargie dont le centre de gravité correspond à la résonance dans une sphère aimantée à saturation par un champ $H_o = \frac{4\pi}{3} M_S$. pour le sous-réseau d (triangle pour H = 0, figure 18). Il n'en est plus de même pour les sites a où la fréquence de résonance, mesurée dans les parois, est déplacée de 190 kHz par rapport à la valeur prévue (triangle pour H = 0, figure 19).

Ceci s'explique si l'on calcule [46] l'intensité du signal en fonction de la fréquence ; pour un type de paroi donné, on trouve un maximum déplacé par rapport au centre de gravité : la figure 22 montre la forme de la raie des sites a pour une paroi faisant passer l'aimantation de la direction [111] à la direction [$\bar{1}\bar{1}$1]. Comme la fréquence mesurée correspond au maximum du signal, on a un déplacement de fréquence par rapport au centre de gravité. La forme de raie est sensiblement la même pour les différents types de paroi. En effectuant la moyenne, on trouve un déplacement de 250 kHz et une largeur de raie $2\Delta\nu$ = 90 kHz. Ces valeurs sont en bon accord avec les déterminations expérimentales, 290 kHz pour le déplacement et 130 kHz pour la largeur.

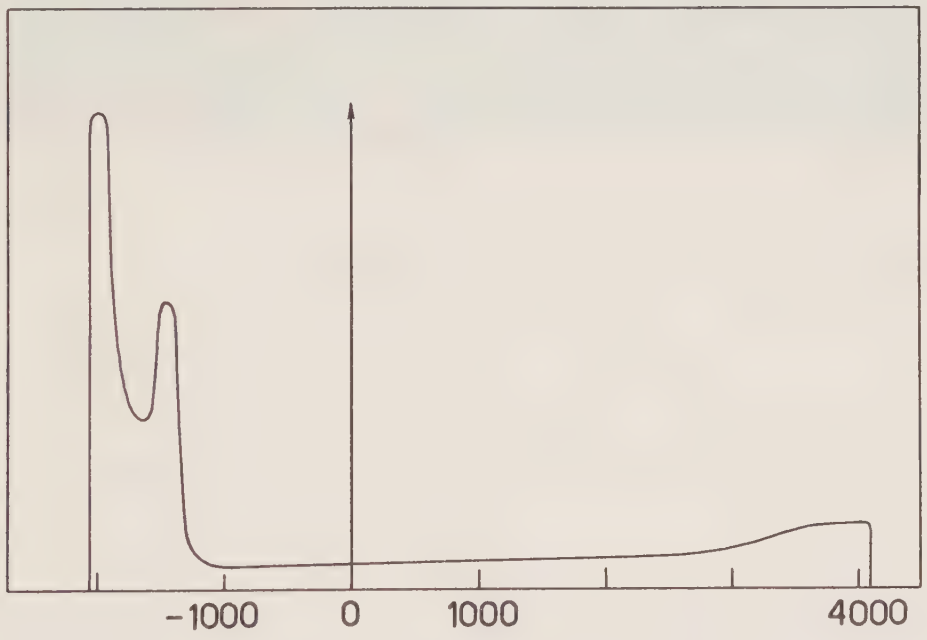

Fig.22 - Forme théorique de la raie de résonance des noyaux de ^{57}Fe des sites a pour une paroi à 110°.

La structure des raies des sites d étant beaucoup plus faible permet d'expliquer l'absence de déplacement et le faible élargissement observés.

La structure des raies de résonance permet donc d'expliquer la différence de largeur des échos obtenus (figure 23) ; rappelons que la largeur des échos est inversement proportionnelle à la largeur de raie.

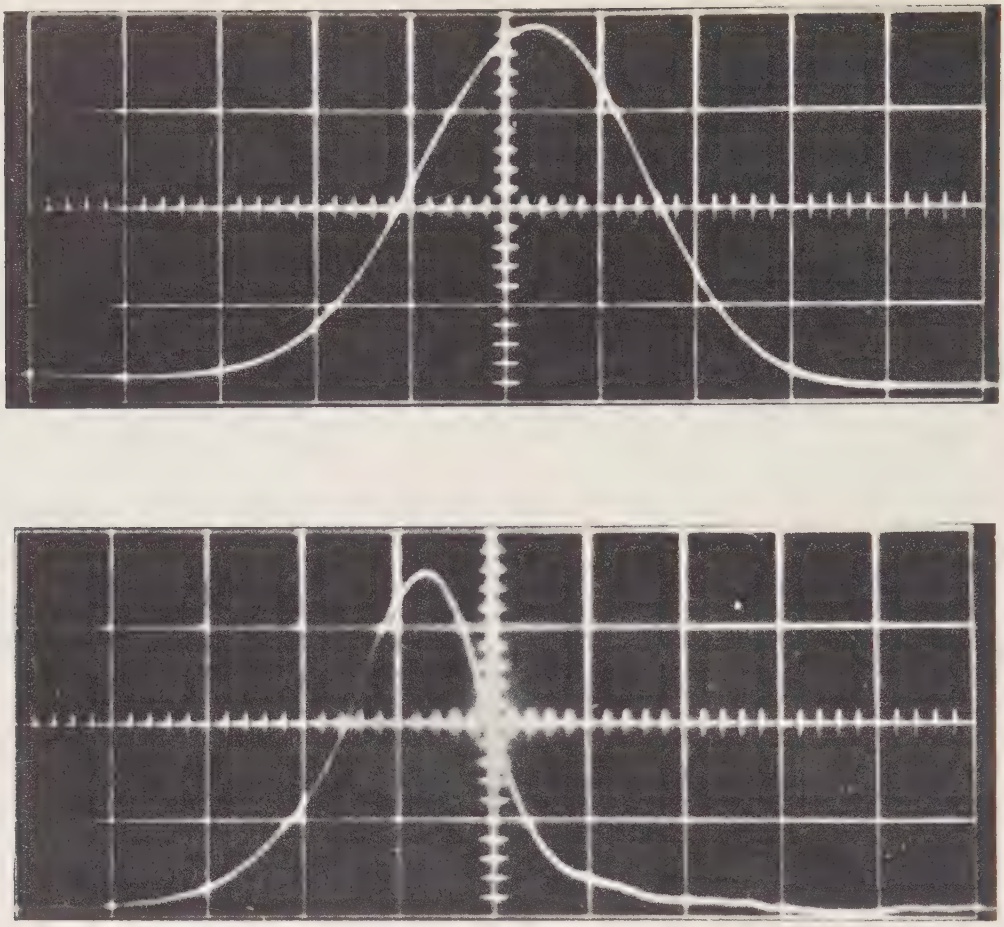

Fig.23 - Courbe supérieure : écho de spin des noyaux des sites d, échelle 4 μ s par division. Courbe inférieure : écho de spin des noyaux des sites a, échelle 2 μ s par division.

CHAPITRE VIII

RELAXATION DANS LE GRENAT

1 - GENERALITES -

Nous ne parlerons pas de la relaxation dans les parois de Bloch qui n'est pas exponentielle et dont la variation avec la température est difficilement interprétable.

Nous avons mesuré les temps de relaxation T_1 et T_2 dans le site d du grenat d'yttrium par écho de spin.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons monocristallins sphériques, aimantés à saturation, en fonction de la température et du champ magnétique extérieur.

La largeur de raie est inhomogène, mais on ne peut relier facilement la largeur de raie mesurée en passage lent et la largeur de l'écho : pour une orientation quelconque de l'échantillon par rapport au champ magnétique, les trois composantes de la raie des sites d forment des battements qui se traduisent par des oscillations dans la forme de l'écho.

a) Interactions spin-spin.

Les temps de relaxation T_2 mesurés dépassent plusieurs secondes à basse température ; or le second moment de la raie, calculé par la méthode de Van Vleck, pour l'interaction dipolaire et l'interaction de Suhl, est

$$\frac{\Delta^2}{4\pi^2} \sim 10^2 \text{ hertz}^2$$

Les interactions spin-spin doivent donc être réduites, comme dans le cas du fer et du nickel, du fait de l'inhomogénéité de la raie de résonance.

Si la largeur de raie observée en passage lent $\Delta\omega$ $\left(\frac{2\Delta\omega}{2\pi} = 20 \text{ kHz}\right)$ est bien due aux impuretés de terres rares, l'inhomogénéité de la raie est de nature microscopique. Portis a montré qu'il existe alors un temps de relaxation donné par

$$\frac{1}{T_{ss}} = \frac{\Delta^2}{\Delta\omega}.$$

Dans notre cas, le temps T_{ss} correspondant est supérieur à 100 secondes ; il est donc beaucoup trop long pour être observable.

Le temps de relaxation T_2 provient donc, comme le temps de relaxation T_1, des champs fluctuants existant à l'emplacement du noyau.

b) Problèmes posés par la relaxation dans le grenat.

L'influence des spins électroniques autres que celui qui porte le noyau est négligeable, étant donnée la faiblesse du champ dipolaire par rapport à la partie isotrope $A\vec{I}\vec{S}$ de l'interaction hyperfine. Nous avons vu au chapitre I (formule 2) que le champ fluctuant ainsi produit est :

$$\gamma\hbar\,\delta\vec{H} = \delta(A\vec{S}) = A\vec{S} - \langle A\vec{S}\rangle. \qquad (22)$$

Supposons, pour l'instant, le couplage entre les phonons et les ondes de spin (magnons) négligeable. On peut écrire :

$$\langle A \vec{S} \rangle = \langle A \rangle \langle \vec{S} \rangle .$$

Les fluctuations de A seront dues aux phonons et celles de $\vec{S}$ aux magnons. On peut expliciter $\delta \vec{H}$:

$$\begin{aligned} \gamma \hbar \, \delta H_x &= \langle A \rangle \, S_x + \delta A . S_x \\ \gamma \hbar \, \delta H_z &= \langle A \rangle \, \delta S_z + \delta A . \delta S_z + \langle S_z \rangle \, \delta A . \end{aligned} \tag{23}$$

Les temps de relaxation se calculent par le formalisme habituel [1].

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= 2 \, J^1(\omega_n) \\ \frac{1}{T_2} &= J^1(\omega_n) + \frac{1}{2} J^\circ(0) \end{aligned} \tag{24}$$

avec

$$J^1(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma^2}{4} \, \overline{\delta H^+(0) \, \delta H^-(t)} \, e^{-i\omega t} \, dt$$

$$J^\circ(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma^2}{4} \, \overline{\delta H_z(0) \, \delta H_z(t)} \, e^{-i\omega t} \, dt$$

et d'après (23) :

$$\begin{cases} J^1(\omega) = \dfrac{\omega_o^2}{4} J_s^+(\omega) + \dfrac{\omega_o^2}{4} J_s^+(\omega) \bullet J_{ph}(\omega) \\ J^\circ(\omega) = \omega_o^2 \, J_s^z(\omega) + \omega_o^2 \, J_s^z(\omega) \bullet J_{ph}(\omega) + \omega_o^2 \, J_{ph}(\omega) \end{cases} \tag{25}$$

La signification des termes de (25) étant la suivante

$$\omega_o^2 = \frac{A^2 S^2}{\hbar^2}$$

$$J_s^+ = \frac{1}{S^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{S^-(0) \, S^+(t)} \, e^{-i\omega t} \, dt$$

$$J_s^z = \frac{1}{S^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\delta S_z(0) \, \delta S_z(t)} \, e^{-i\omega t} \, dt$$

$$J_{ph} = \frac{1}{A^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\delta A(0) \, \delta A(t)} \, e^{-i\omega t} \, dt$$

(Le signe • désigne le produit de convolution).

Les fonctions de corrélations (25) peuvent se calculer et s'interpréter en termes d'opérateurs de création ou d'absorption de phonons b^* et b et de magnons a^* et a (si on suppose pour l'instant que ce sont les seules excitations du réseau).

Le développement des différents opérateurs s'écrit :

$$\delta S_z = N^{-1} \sum_{kk'} e^{i(k-k')R_j} \, a_k^* \, a_{k'}$$

$$S^+ = (2S/N)^{1/2} \left\{ \sum_k e^{ikR_j} \, a_k + (4SN)^{-1} \sum_{kk'k''} e^{i(k-k'-k'')R_j} \, a_k^* \, a_{k'} \, a_{k''} + \ldots \right\}$$

$$\delta A = A_1 W^1 + A_2 W^2 + \ldots$$

où W^1 est un opérateur linéaire en b^* et b, W^2 est quadratique, etc.

En fonction de la décomposition ci-dessus, on peut expliciter le nombre de particules (magnons, phonons) intervenant dans un processus de relaxation :

	magnons	phonons
$J_s^+(\omega)$	1,3,...	0
$J_s^+(\omega) * J_{ph}(\omega)$	1,3,...	1,2 ...
$J_s^z(\omega)$	2	0
$J_s^z(\omega) * J_{ph}(\omega)$	2	1,2 ...
$J_{ph}(\omega)$	0	1,2,...

(Remarquons que les fonctions de corrélations $J(\omega)$ sont des probabilités de transition ; leur expression fait donc formellement intervenir un nombre d'opérateurs de création et d'annihilation double de celui figurant dans le tableau ci-dessus).

Les termes importants seront : dans $J^1(\omega)$, le processus Raman à un phonon et un magnon provenant du terme $J_s^+(\omega) * J_{ph}(\omega)$; dans $J^0(0)$, les termes $J_s^z(\omega)$ et $J_{ph}(\omega)$ qui sont a priori de même ordre de grandeur ; mais nous reviendrons sur ce point au paragraphe 4.

Remarquons que $J_s^+(\omega)$ devrait être important mais le processus à un magnon est interdit : il n'existe pas dans le spectre des ondes de spin $\hbar\omega(k) = g\beta H + Dk^2$ de fréquence aussi basse que ω_n.

Nous avons, jusqu'à présent, négligé complètement le couplage magnons-phonons. Son importance est faible sauf pour les valeurs de $\vec{k}$ telles que ω_k (phonons) = ω_k (magnons) qui correspondent aux points de croisement des courbes de dispersion $\omega(k)$; la valeur de ω correspondante est très loin des fréquences de résonance nucléaire ; ce qui justifie l'approximation faite en considérant les fluctuations de A comme dues uniquement aux phonons et celles de $\vec{S}$ comme dues aux magnons, sans corrélation entre les deux.

Signalons toutefois que le couplage introduit des processus directs de relaxation par ondes de spin : les modes propres du système sont un mélange de phonons et de magnons [47] qui comportent une branche basse fréquence ; mais les magnons n'y figurent que dans le rapport

$$\frac{C_k}{\Delta\omega_k} \sim \frac{C_k}{\omega_H} < 10^{-6}.$$

C_k est la constante de couplage prise pour la valeur de k correspondant à ω_n :

$$k = \omega_n / v$$

(si v est la vitesse du son dans le grenat). Ce processus est négligeable ici où il existe d'autres causes de relaxation, mais ce n'est pas le cas des substances antiferromagnétiques par exemple [48].

c) Résultats expérimentaux.

Les mesures de temps de relaxation montrent que, entre 1,5°K et 50°K [49][50] le retour à l'équilibre de l'aimantation transverse et de l'aimantation longitudinale se fait de manière exponentielle avec des constantes de temps T_2 et T_1 liées par la relation

$$T_2 = 2T_1 \qquad (26)$$

La figure 24 montre le retour à l'équilibre de M_z et M_x en fonction du temps (température 4°K, champ magnétique H_o = 2550 gauss).

Ce résultat montre qu'il n'y a pas de fluctuations longitudinales : $J^0(0) = 0$, mais si l'on calcule les temps de relaxation correspondant aux différents processus décrits précédemment, on trouve des temps beaucoup trop longs par plusieurs ordres de grandeur.

Ceci provient de ce que nous n'avons tenu compte, dans le mouvement de $\vec{S}$, que des excitations propres du système ferrimagnétique ; il peut exister des fluctuations produites par des causes extérieures, en particulier par les impuretés de terres rares, dont nous avons déjà parlé. Les

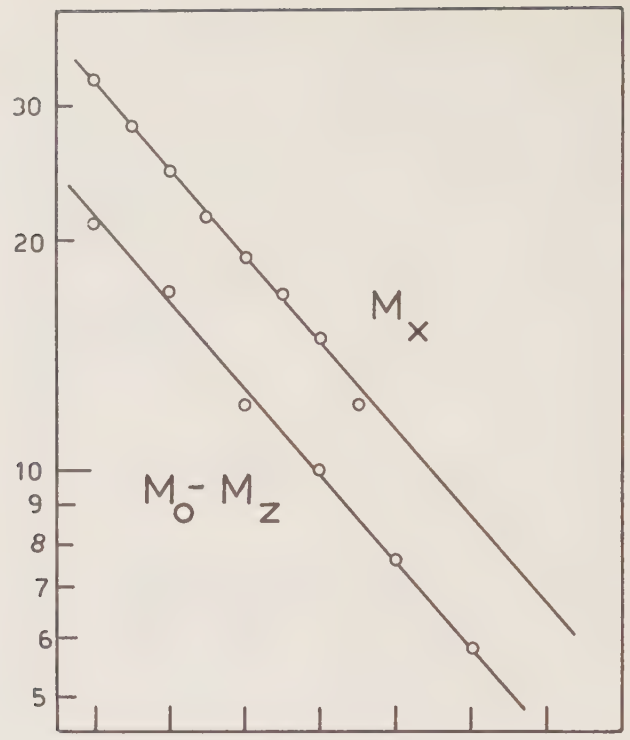

Fig.24 - Relaxation de l'aimantation transverse, échelle de temps 50 ms par division, et de l'aimantation longitudinale, échelle de temps double.

terres rares, qui ont un temps de relaxation rapide, ont, dans leur spectre de fluctuation, des fréquences de l'ordre de ω_n. Les fluctuations du réseau magnétique, induites par le mouvement d'un spin de terre rare, s'étendent à des distances considérables ; on obtient de cette façon un temps de relaxation unique, les différents spins nucléaires voyant le même champ fluctuant.

La théorie de ce phénomène que nous exposerons au paragraphe suivant est due à de Gennes et Mme Hartmann-Boutron [51]. On trouve pour le temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_1} = (3x) < J_x^2 > \frac{\omega_1 S\tau}{1 + (\omega_1 S\tau)^2} \frac{\omega_1}{\omega_{ex}^{3/2} \omega_{eff}^{1/2}} \frac{\omega_n^2}{4\pi S^2} \qquad (27)$$

où x est la proportion de terre rare dans l'yttrium, $\vec{J}$ le spin de la terre rare, $\hbar\omega_1 \vec{S}\cdot\vec{J}$ son couplage avec les spins de fer, τ son temps de relaxation.

La fréquence ω_{eff} est reliée au champ extérieur H_o par

$$H_{eff} = \omega_{eff}/\gamma_e = H_o - N_z M_S .$$

La fréquence d'échange ω_{ex} entre les spins de fer est définie à partir de la relation de dispersion des ondes de spin du mode le plus bas (mode acoustique) :

$$\hbar\omega(k) = g\beta H + D\,k^2$$
$$= g\beta H + \hbar\omega_{ex}\, a^2\, k^2 .$$

En prenant a = 12 Å, côté de la maille du cube du réseau de Bravais associé au réseau du grenat :

$$\omega_{ex} = \frac{D}{\hbar\, a^2} = 6,05.10^{12}$$

Dans tous les calculs, nous utiliserons un modèle ferromagnétique comprenant N spins $S = \frac{5}{2}$ placés aux nœuds d'un réseau de Bravais cubique simple de maille a = 12 Å (longueur du côté de la maille de grenat) ; le résultat sera ensuite multiplié par un facteur correctif pour tenir compte du ferrimagnétisme (appendice I). Ceci revient à ne tenir compte que du mode acoustique des ondes de spin.

D'après les formules (24) et (25) le temps de relaxation T_1 dû aux fluctuations induites est :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_o^2}{2 S^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{S^-(0).\ S^+(t)}\ e^{-i\omega_n t}\ dt \qquad (28)$$

2 - FLUCTUATIONS DU RESEAU FERROMAGNETIQUE SOUS L'ACTION D'UN MOMENT $\vec{J}$ COUPLE A UN SPIN ELECTRONIQUE -

Nous voulons connaître le mouvement du spin $\vec{S}_n$ placé au point $\vec{r}_n$, produit par une impureté de moment $\vec{J}$ placée en $\vec{r}_o$.

Cette impureté est couplée par des interactions d'échange aux ions fer plus proches voisins. La distance de l'impureté à ces ions étant petite par rapport à $|\vec{r}_n - \vec{r}_o|$, l'effet est le même si on suppose le moment $\vec{J}$ couplé à un seul spin $\vec{S}_o$ du réseau ferrimagnétique par une intéraction d'échange

$$-\hbar\,\omega_1\,\vec{J}.\,\vec{S}_o$$

où $\omega_1 \vec{S}_o/\gamma_o$ est le champ moléculaire agissant sur l'impureté.

Dans une théorie semi-classique, l'équation du mouvement du spin $\vec{S}_n$ pour la composante de fréquence ω de $\vec{J}$ est :

$$\omega\, S_n^+ = \omega_H\, S_n^+ + \sum_m \omega_{nm} (S_n^+ - S_m^+) + \omega_1\, \delta(r_n - r_o)\, [S_o^+ \langle J_z \rangle - \langle S \rangle J^+] \qquad (29)$$

$S^{-1}\hbar_{nm}\ \vec{S}_n \vec{S}_m$ est le couplage d'échange entre les ions fer et $\omega_H = \gamma_e H_o$.

Par transformation de Fourier, en posant

$$S_k^+ = N^{-\frac{1}{2}} \sum_j S_j^+\, e^{ikr_j},$$

l'équation 29 devient :

$$\omega\, S_k^+ = (\omega_H + \omega_{ex}\, a^2\, k^2)\, S_k^+ + N^{-\frac{1}{2}}\, e^{ikr_o}\, \omega_1 [S_o^+ \langle J_z \rangle - \langle S \rangle J^+]\,. \qquad (30)$$

$\omega_{(k)} = \omega_H + \omega_{ex}\, a^2\, k^2$ est la fréquence des ondes de spin de vecteur d'onde $\vec{k}$.

On peut montrer que, dans (30), $S_o^+ \langle J_z \rangle$ est négligeable par rapport à $\langle S \rangle J^+$; d'où :

$$S_n^+ = N^{-\frac{1}{2}} \sum e^{-ikr_n}\, S_k^+$$

$$= \frac{1}{N} \sum \frac{e^{ik(r_o - r_n)}}{-\omega + \omega_H + \omega_{ex}\, a^2\, k^2}\ \omega_1 \langle S \rangle J^+ \qquad (31)$$

En réalité, si l'on tient compte de l'interaction dipolaire entre les spins électroniques, les modes propres du système ferromagnétique ne sont plus les ondes de spin S_k^+, ce qui entraîne une légère modification dans la formule (31) : ω_H est à remplacer par $\omega_{eff} = \omega_H - N_z M_s$ (voir appendices II et III).

En sommant (31), on obtient, en tenant compte du fait que les fréquences nucléaires qui nous intéressent sont très petites par rapport à ω_{eff} :

$$S_n^+ = J^+ \frac{\omega_1 \langle S \rangle}{4\pi\omega_{ex}} \frac{a}{|r_o - r_n|} \exp - \left(\frac{\omega_{eff}}{\omega_{ex}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{|r_o - r_n|}{a} \qquad (32)$$

Comme nous l'avons annoncé, les fluctuations s'étendent à grandes distances de l'ordre de $R = \left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_{eff}}\right)^{\frac{1}{2}} a$; si l'on prend pour ω_{eff} la valeur maximum correspondant à un champ $H_o = 10^4$ gauss, on trouve $R > 6a = 72$ Å.

La formule (32) permet d'obtenir l'interaction de Suhl-Nakamura si on suppose que $\vec{J}$ est le spin nucléaire $\vec{I}_o$ porté par $\vec{S}_o$ (appendice III).

Les formules (28) et (32) permettent de calculer le temps de relaxation si on connaît la fonction de corrélation de J^+ ; le moment $\vec{J}$ est plongé dans le champ moléculaire $\omega_1 \vec{S}/\gamma_j$; si τ est le temps de relaxation de la terre rare on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{J^-(0).\, J^+(t)}\; e^{i\omega t}\; dt = 2 < J_x^2 > \frac{2\tau}{1 + (\omega_1 S\tau)^2}$$

D'où le temps de relaxation T_1 :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_n^2}{2S^2}\, 4 < J_x^2 > \frac{\tau}{1 + (\omega_1 S\tau)^2}\, (\omega_1 S)^2 \sum_{r_o} \left[\frac{1}{N} \sum_{k} \frac{e^{ik(r_o - r_n)}}{\omega_{eff} + \omega_{ex}\, a^2 k^2} \right]$$

La somme sur tous les sites $\vec{r}_o$ où se trouve une impureté peut se remplacer par la somme sur tout le réseau multipliée par le nombre moyen d'impuretés, 24 x, par cellule unité (rappelons que x désigne toujours la proportion de terres rares dans l'yttrium).

Ceci redonne la formule (27) si l'on tient compte d'un facteur $\frac{1}{8}$ dû au ferrimagnétisme.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION -

Une première vérification qualitative du rôle essentiel tenu par les terres rares dans la relaxation nucléaire est l'allongement des temps de relaxation lorsqu'on prend des échantillons de plus en plus purs.

Une deuxième preuve consiste en la vérification de la formule (27) lorsqu'on fait varier les différents paramètres (champ $\vec{H}_o$, température) pour un échantillon donné.

a) Variation du temps de relaxation en fonction de l'intensité du champ magnétique.

De la formule (27) on déduit

$$T_1^2 \sim \left(H_o - \frac{4\pi}{3} M_s\right)$$

La figure 25 montre la variation de T_1^2 en fonction de H_o : on obtient bien une droite s'extrapolant à $\frac{4\pi}{3} M_s$.

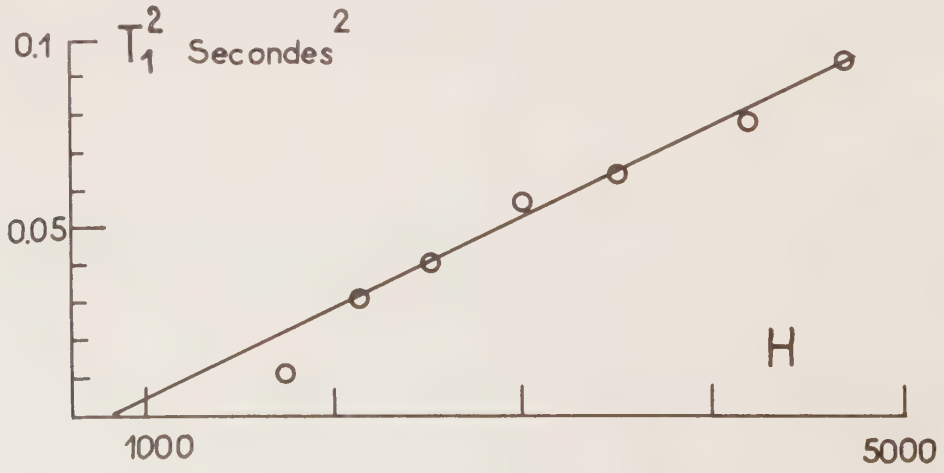

Fig. 25 - Variation de T_1^2 en fonction du champ magnétique.

b) Variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la température.

La variation en température provient principalement de la variation du temps de relaxation τ de la terre rare. En particulier on s'attend à trouver un minimum de T_1 lorsque $\omega_1 S \tau \sim 1$. Ce minimum a été effectivement observé (figure 26) vers 20°K. Si l'on calcule T_1 pour cette température avec la formule (27), en admettant une proportion de terre rare x = 0,5 %, on obtient T_1 = 6 ms. L'expérience donne 10 ms.

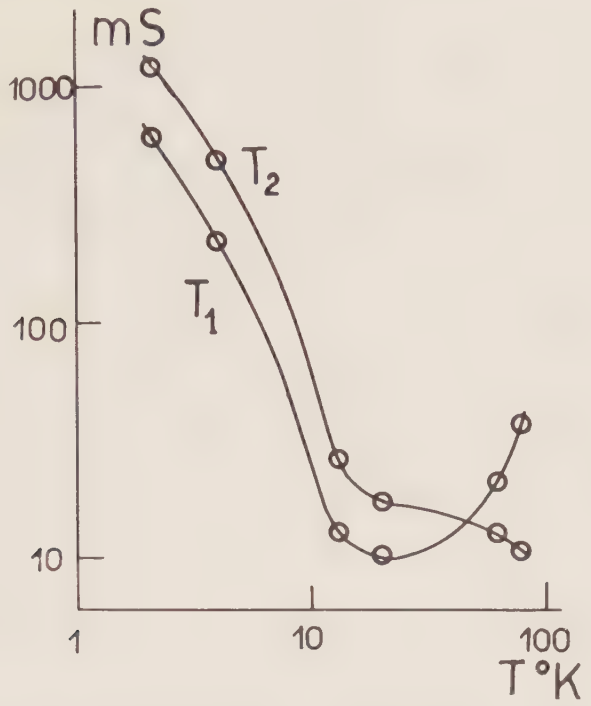

Fig.26 - Temps de relaxation en fonction de la température.

Les impuretés de terres rares sont également responsables de la largeur de raie $\Delta\omega_e$ de la résonance ferromagnétique [45] ; il est donc logique de relier $1/T_1$ à $\Delta\omega_e$. La largeur de raie de la résonance ferromagnétique d'après la référence [45] est donnée par :

$$\frac{\Delta\omega_e}{\omega_e} = 2x \frac{\langle J_z \rangle}{S} \frac{g_s}{g_j - 1} \frac{\omega_1 S\tau}{1 + (\omega_1 S\tau)^2}$$

Par comparaison avec (27) :

$$\Delta\omega_e \; T_1 = \frac{\langle J_z \rangle}{\langle J_x^2 \rangle} \times \text{Cte.} \qquad (33)$$

Lorsque la température est grande par rapport à l'intervalle $h\omega_1 S \sim 5$°K entre les 2J + 1 niveaux de la terre rare, on peut considérer que ces niveaux forment un continuum et prendre pour fonction de partition

$$Z = \sum_{-J \leqslant m \leqslant +J} e^{-m \frac{\hbar\omega_1 S}{k_B T}} = \int_{-J}^{+J} e^{-m \frac{\hbar\omega_1 S}{k_B T}} \, dm.$$

En posant $\alpha = \frac{\hbar\omega_1 S}{k_B T}$ la fonction de partition s'écrit

$$Z = \frac{2 \operatorname{sh} \alpha J}{\alpha}$$

et les valeurs moyennes de J_z et J_z^2 se calculent de la manière habituelle :

$$\langle J_z \rangle = \langle m \rangle = -\frac{1}{\alpha Z}\frac{dZ}{d\alpha}$$

$$\langle J_z^2 \rangle = \langle m^2 \rangle = \frac{1}{\alpha^2 Z}\frac{d^2 Z}{d\alpha^2}$$

d'où le rapport cherché :

$$\frac{\langle J_z \rangle}{\langle J_x^2 \rangle} = \frac{2\langle J_z \rangle}{J(J+1) - \langle J_z^2 \rangle} = \frac{\hbar \omega_1 S}{k_B T} \qquad (34)$$

De (33) et (34) on déduit que $\Delta\omega_e$ et $1/T_1T$ doivent être proportionnels.

La figure 27 montre que $\Delta\omega_e$ et $1/T_1T$ sont proportionnels à basse température. A plus haute température, il devient difficile de concilier les deux variations. L'écart provient probablement de la simplicité du modèle utilisé pour décrire les ions de terres rares et de l'existence de plusieurs types de terres rares.

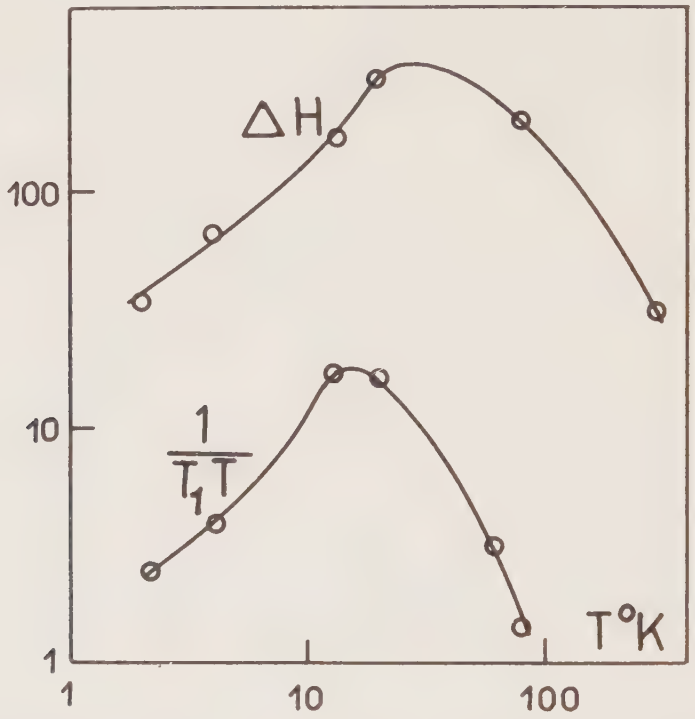

Fig.27 - Comparaison entre la largeur de raie de résonance ferrimagnétique Δ H (unités arbitraires) et le temps de relaxation nucléaire T_1.

c) Variation avec la direction du champ magnétique H_o.

Le champ d'échange agissant sur les ions de terres rares est de l'ordre de grandeur du champ cristallin ; par conséquent les niveaux de terres rares seront sensibles à la direction de ce champ qui est celle des spins de fer (donc du champ extérieur H_o). Les valeurs de $\langle J_x^2 \rangle$ et de τ peuvent donc varier dans des proportions considérables ; pour le terbium par exemple, il peut même exister des croisements de niveaux. C'est ce qui explique l'anisotropie du temps de relaxation montrée par la figure 28 : le temps de relaxation T_1 a été mesuré en fonction de l'angle du champ magnétique dans le plan (100) (température 4°2, H_o = 2500 gauss).

Pour des températures supérieures à 30°K, la loi $T_2 = 2T_1$ cesse d'être vérifiée (figure 26) ; il faut faire intervenir les processus décrits au paragraphe 1 qui donnent une contribution à la fonction de corrélation $J^\circ(0)$.

La figure 29 montre la dépendance des temps de relaxation T_1 et T_2 à 77°K en fonction du champ magnétique ; la relaxation longitudinale (T_1) provient toujours des impuretés de terres rares

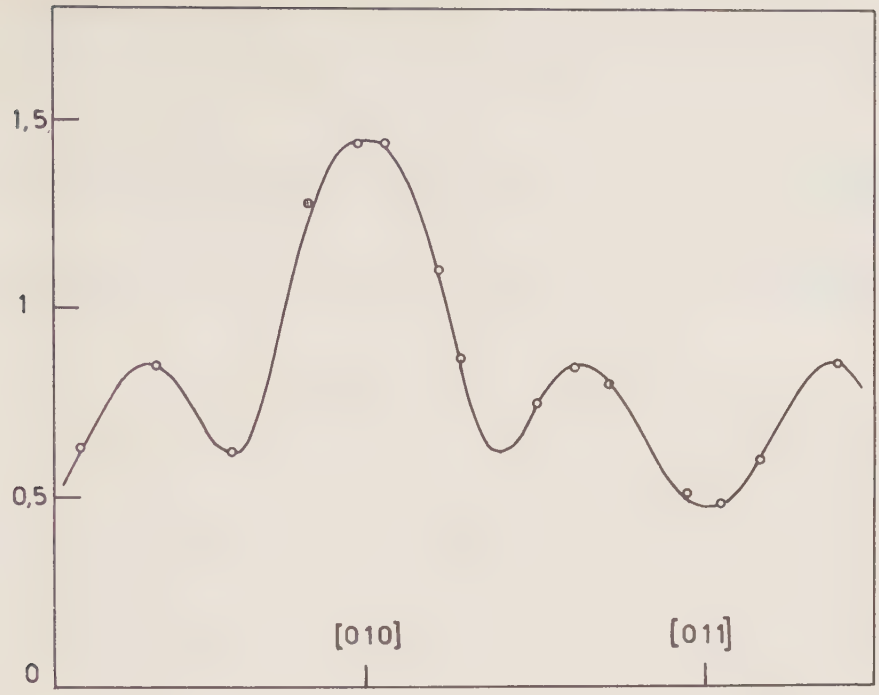

Fig.28 - Temps de relaxation (T_1 en secondes) en fonction de la direction du champ magnétique dans le plan (100).

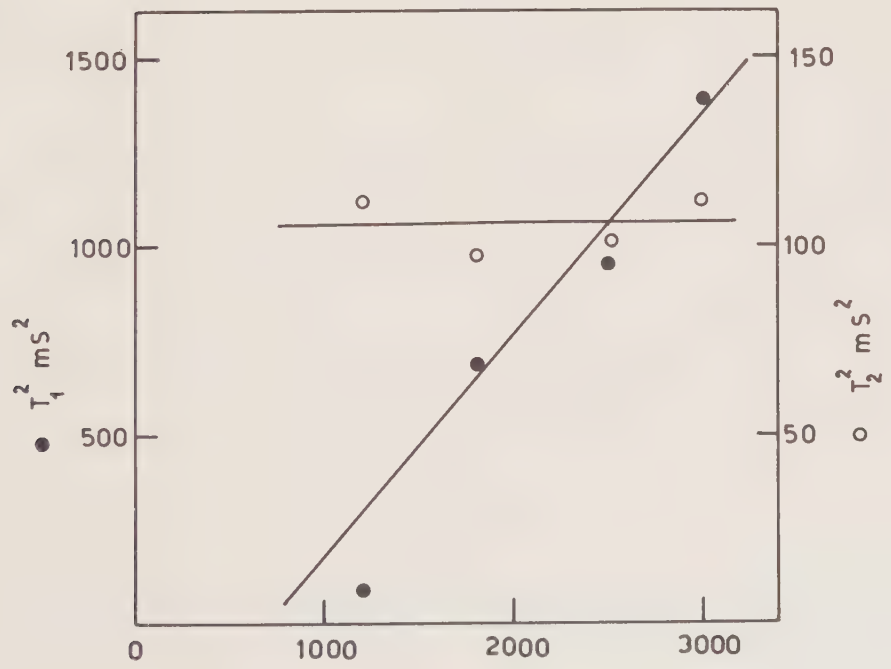

Fig.29 - Temps de relaxation T_1 et T_2 à 77°K en fonction du champ magnétique.

puisque la relation $T_1^2 \sim H_o - \frac{4\pi M_s}{3}$ est toujours vérifiée, mais le temps de relaxation transverse, plus court que T_1, est sensiblement indépendant de la valeur du champ magnétique.

4 - CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION TRANSVERSE PAR LES PROCESSUS RAMAN -

Nous avons vu, au paragraphe 1, que la relaxation transversale provenant de fluctuations longitudinales (terme $J^o(0)$) est due à deux processus Raman : l'un faisant intervenir deux magnons et l'autre deux phonons.

L'ordre de grandeur du processus Raman à deux phonons peut se calculer de façon analogue à la relaxation quadrupolaire par les phonons ; d'après la formule (87) de la référence [1] (chapitre IX) :

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{81\pi}{10}\ \omega_n \left(\frac{\hbar\omega_n}{k_B\Theta}\right)\left(\frac{k_B T}{mv^2}\right)^2 ; \qquad (35)$$

$\frac{1}{2}\ mv^2$ est l'énergie cinétique moyenne des ions et Θ est la température de Debye (500°K) qui, exprimée en fréquences, vaut 2.10^{14} radians par seconde.

D'après (35) pour T = 80°K, le temps de relaxation T_2 est supérieur à 10 secondes, la valeur expérimentale étant de 10 ms.

Il reste donc le processus Raman à deux magnons que l'on peut calculer exactement, en supposant que, seule, la branche acoustique des ondes de spin est peuplée pour des températures inférieures à 100°K.

D'après (24) T_2 est donné par :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega_o^2}{2S^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\delta S_z(0)\,\delta S_z(t)}\ dt.$$

Le calcul de la fonction de corrélation est analogue aux calculs de Moriya [53] sur la relaxation dans les antiferromagnétiques ; pour le spin électronique $\vec{S}_i$, on peut écrire :

$$S_{iz} = S - \frac{1}{N}\sum_{kk'} e^{i(k-k')r_i}\ a_k^*\ a_{k'}$$

$$a^*(t) = e^{i\mathcal{H}t}\ a^*(0)\ e^{-i\mathcal{H}t} = e^{i\omega t}\ a^*(0)$$

D'où

$$\overline{\delta S_{iz}(0)\ \ \delta S_{iz}(t)} = \frac{1}{N}\sum_{kk'} \overline{a_k^*\ a_k (a_{k'}^*\ a_{k'} + 1)}\ e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t}$$

et

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega_o^2}{2S^2}\frac{1}{N^2}\sum_{k,k'} n_k(n_{k'} + 1)\ 2\pi\,\delta(\omega_k - \omega_{k'})$$

$$= \frac{\omega_o^2}{2S^2}\ \frac{a^6}{(8\pi^3)^2}\int n(\omega)\,[n(\omega) + 1]\ 2\pi \left(\frac{dk}{d\omega}\right)^2 (4\pi k^2)^2\ d\omega$$

En prenant pour loi de dispersion des ondes de spin $\omega(k) = \omega_H + \omega_{ex}\ a^2k^2$, la formule précédente donne :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\omega_o^2}{16\pi^3 S^2}\frac{k_B^2 T^2}{\hbar^2 \omega_{ex}^3} \mathrm{Log}\frac{k_B T}{\omega_H}\ . \qquad (36)$$

Pour tenir compte du ferrimagnétisme, il faut mulitplier par 1/64 la valeur de $1/T_2$ donnée par (36). Remarquons que le temps de relaxation ainsi calculé dépend peu de la valeur du champ magnétique H_o.

La formule (36) donne $1/T_2 = 3s^{-1}$ alors que l'expérience donne 100 s^{-1}. La différence est très en dehors des variations provenant de l'imprécision des différents coefficients ; en particulier $\omega_{ex} = D/\hbar a^2$ est connu à 5 % près.

Dans la dérivation de la formule (36), nous avons tenu compte uniquement du mode acoustique des ondes de spin, mais, dans le grenat, il existe des modes optiques relativement bas (entre 50°K et 100°K) qui sont donc déjà peuplés à 80°K et qui peuvent fournir une relaxation Raman efficace par suite de la faible pente de leur courbe de dispersion $\omega(k)$: la dérivée $dk/d\omega$ intervient au carré dans l'intégrale conduisant à la formule (36).

Ce fait est confirmé par des mesures de relaxation dans un grenat plus pur ; on n'a pas observé sur ce grenat le processus Raman à basse température (13°K) que l'on déduirait par la relation $\frac{1}{T_2} \sim T^2 \text{Log } T$ (formule 36). Si la relaxation est due aux branches optiques des ondes de spin on doit plutôt avoir une variation exponentielle, ce qui expliquerait l'absence de processus Raman à basse température.

APPENDICE I

ONDES DE SPIN DANS LES CORPS FERROMAGNÉTIQUES [32], [54], [55]

On a l'habitude de prendre comme axe de quantification d'un système ferromagnétique la direction opposée au champ magnétique extérieur H_o.

En ne tenant pas compte des interactions dipolaires, l'hamiltonien du système est :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i . \vec{S}_j - g\beta H_o \sum_i S_{iz} \tag{37}$$

1 - CORPS FERROMAGNETIQUE -

Supposons que les spins $\vec{S}_i$ soient répartis aux nœuds d'un réseau de Bravais. L'approximation des ondes de spin consiste à prendre pour $\vec{S}_i$ les opérateurs suivants :

$$S_{iz} = S - \frac{S_{ix}^2 + S_{iy}^2 - S}{2S}$$

$$[S_{ix}, S_{iy}] = i S \delta_{ij}$$

L'hamiltonien (37) se diagonalise alors par la transformation suivante :

$$a_k = (2 S N)^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{ikr_i} S_i^+$$

$$a_k^* = (2 S N)^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{-ikr_i} S_i^- , \tag{38}$$

$\vec{k}$ étant un vecteur du réseau réciproque et N le nombre de mailles élémentaires dans le spécimen ; a_k et a_k^* obéissant aux relations de commutation des opérateurs d'annihilation et de création de l'oscillateur harmonique, les particules correspondantes s'appellent des ondes de spin ou des magnons.

L'hamiltonien (37) s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_k \hbar\omega(k)\, a_k^* a_k - E_o .$$

E_o est l'énergie de l'état fondamental lorsque tous les spins sont alignés ; $a_k^* a_k = n_k$ est l'opérateur nombre d'ondes de spin dans l'état k ; ω_k est donné par :

$$\hbar\omega_k = \sum_j J_{ij} [1 - e^{ik(r_i - r_j)}] + g\beta H$$

$$\cong g\beta H + Dk^2 .$$

2 - CAS DU GRENAT [56] -

Dans le cas d'une substance à plusieurs atomes magnétiques par maille (mais douée de moment permanent) la diagonalisation de l'hamiltonien (37) est plus délicate.

L'état fondamental du grenat est l'état où les deux sous-réseaux sont alignés en sens inverse.

Posons :

$$M_i = -1 \text{ pour les sites a}$$
$$M_i = +1 \text{ pour les sites d}$$

L'approximation des ondes de spin consiste à poser :

$$S_{iz} = M_i \left[S - \frac{S_{ix}^2 + S_{iy}^2 - S}{2S} \right]$$

$$[S_{ix},\ S_{jy}] = i M_i S \delta_{ij}$$

Les opérateurs de création et d'annihilation d'onde de spin sont :

$$a^*_{k\lambda} = (2 S N)^{-\frac{1}{2}} \sum_j e^{ikri} \xi_{j\lambda} S^j$$

$$[a^*_{k\lambda},\ a^*_{k'\lambda'}] = \sigma_\lambda \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}$$

avec $\sigma = \pm 1$, on en déduit la relation :

$$\sum_j M_j \xi^*_{j\lambda} \xi_{j\lambda'} = -\sigma_\lambda \delta_{\lambda\lambda'}$$

L'hamiltonien (37) devient :

$$\mathcal{H} = \sum_k \sum_\lambda [\hbar \omega_\lambda(k)]\ a^*_{k\lambda}\ a_{k\lambda},$$

où $\omega_\lambda(k)$ est de la forme :

$$\hbar \omega_\lambda(k) = \sigma_\lambda\ g\beta H + \hbar\omega^\circ_\lambda + D^2_\lambda k + \ldots$$

L'indice λ désigne les différents modes d'onde de spin (il y en a autant que d'atomes magnétiques dans la maille choisie).

Le mode le plus bas ($\lambda = 1$) est tel que $\omega^\circ_\lambda = 0$; c'est un mode uniforme à l'échelle de la maille élémentaire (mode acoustique).

$$\sigma_1 = +1$$
$$\xi_d = -\xi_a = \frac{1}{2},$$

(en prenant pour maille la maille élémentaire).

Les valeurs de ξ_d et ξ_a permettent de calculer le mouvement d'un spin individuel. On peut trouver d'une manière plus intuitive le mouvement d'un spin individuel pour une onde de spin du mode acoustique : l'aimantation d'une maille du grenat est $ng\beta S$; pour le mode acoustique, qui ne fait pas intervenir l'énergie d'échange à l'échelle microscopique, on peut utiliser une théorie d'onde de spin avec un spin $S' = nS$ par maille, et traiter le problème comme pour un ferromagnétique.

Les opérateurs a^*_k et a_k seront tels que :

$$a_k = (2 S' N)^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{ikri} S'^i_+$$

$$S'^i_+ = (2 S'/N)^{\frac{1}{2}} \sum_k e^{-ikri} a_k .$$

L'amplitude S_+^j du mouvement d'un spin individuel sera simplement n fois plus petite :

$$S_+^j = M_j \frac{S}{S'} S_+'^i = M_j \sqrt{\frac{S}{S'}} \left(\frac{2S}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_k e^{ikr_i} a_k$$

Remarquons que $\vec{r}_i$ doit être pris dans le réseau de Bravais associé au réseau du grenat.

Le mouvement d'un spin dans un mode acoustique se calcule donc simplement en multipliant par $\sqrt{S/S'}$, le mouvement calculé pour un ferromagnétique de spin S, $g\beta S'$ étant l'aimantation de la maille que l'on a utilisée.

APPENDICE II

INFLUENCE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE SUR LES MOUVEMENTS INDUITS DANS UN SYSTÈME FERROMAGNÉTIQUE

En présence de l'interaction dipolaire

$$\sum_{ij} \frac{4\beta^4}{r^3} \left[\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{3}{r^2} (\vec{s}_i . \vec{r}) (\vec{S}_j . \vec{r}) \right]$$

entre les spins électroniques, les modes propres d'un système ferromagnétique ne sont plus les ondes de spin S_k définies au chapitre VIII, paragraphe 2.

On peut montrer [57][55] que, pour les valeurs de $|\vec{k}|$ grandes par rapport à l'inverse des dimensions de l'échantillon, les équations du mouvement du système sont :

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} S_k^+ &= A_k S_k^+ + B_k S_{-k}^- \\ i \frac{d}{dt} S_{-k}^- &= - A_k S_{-k}^- - B_k S_k^+ \end{aligned} \tag{39}$$

avec

$$A_k = \omega_{eff} + \omega_{ex} a^2 k^2 + \frac{\omega_M}{2} \sin^2 \vartheta \tag{40}$$

$$B_k = \frac{\omega_M}{2} \sin^2 \vartheta$$

$\omega_M = \gamma_e 4\pi M_s$ et ϑ est l'angle $(\vec{k}, \vec{M}_s)$.

Les valeurs propres de (39) pour une perturbation sinusoïdale $e^{-i\omega t}$, (fréquences propres du système) sont :

$$\omega^2(k) = A^2 - B^2.$$

Si on tient compte dans (39) du couple exercé par l'impureté de spin $\vec{J}$:

$$\omega S_k^+ = A_k S_k^+ + B_k S_{-k}^- - N^{-\frac{1}{2}} e^{ikr_o} \omega_1 < S > J^+$$

$$\omega S_{-k}^- = -A_k S_{-k}^- - B_k S_k^+ - N^{-\frac{1}{2}} e^{ikr_o} \omega_1 < S > J^-$$

On peut en tirer S_k^+ par exemple, d'où S_n^+ :

$$\begin{aligned} S_n^+ &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_k S_k^+ e^{-ikr_n} \\ &= \frac{1}{N} \omega_1 S J^+ \sum_k \frac{A - \omega}{-\omega^2 + A^2 - B^2} e^{ik(r_o - r_n)} \\ &+ \frac{1}{N} \omega_1 S J^- \sum_k \frac{B}{-\omega^2 + A^2 - B^2} e^{ik(r_o - r_n)} \end{aligned} \tag{41}$$

Le temps de relaxation qui était donné en l'absence d'interactions dipolaires par :

$$\frac{1}{T_1} \sim \sum_{k} \frac{1}{N} \frac{1}{(\omega_n \pm \omega_{e_z} a^2 k^2)^2}$$

doit être en réalité

$$\frac{1}{T_1} \sim \sum_{k} \frac{1}{N} \frac{A^2 + B^2}{(A^2 - B^2)^2}$$

$$= \sum_{k} \frac{1}{N} \frac{1}{(A - B)^2} \left[1 - \frac{2AB}{(A + B)^2} \right]$$

La contribution du second terme du crochet étant petite, tout revient à remplacer ω_H par $\omega_{eff} = \omega_H - \gamma_e N_z M_s$ dans la formule donnant le temps de relaxation.

APPENDICE III

INTERACTIONS DE SUHL-NAKAMURA [58] [59]

Soit un spin nucléaire $\vec{I}_i$ couplé au spin $\vec{S}_i$ par une interaction $-\frac{\omega_o}{S}\vec{I}_i\vec{S}_i$; le spin $\vec{S}_j$ placé au point $\vec{r}_j$ est couplé à $\vec{I}_i$ comme nous l'avons vu au chapitre VIII (en prenant pour $\vec{J}$ le spin $\vec{I}_i$) :

$$S_j^+ = I^+ f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

ce qui entraîne un couplage avec le spin nucléaire $\vec{I}_j$ par l'intermédiaire de l'énergie d'échange $-\frac{\omega_o}{S}\vec{I}_j\ \vec{S}_j$.

Nous allons partir de la formule (41) de l'appendice II qui tient compte de l'interaction dipolaire dans le système ferromagnétique :

$$S_j^+ = \omega_n\ I_i^+ \frac{1}{N}\sum_k \frac{A - \omega}{-\omega^2 + A^2 - B^2}\ e^{ik(r_i - r_j)}$$

$$+ \omega_n\ I_i^- \frac{1}{N}\sum_k \frac{B}{-\omega^2 + A^2 - B^2}\ e^{ik(r_i - r_j)}$$

Le terme en I_i^- conduit à un terme $I_i^-.I_j^-$ déjà signalé par Suhl [58], qui donne lieu à des satellites dans la raie de résonance ; seul le premier terme est donc utile :

$$S_j^+ = \omega_n\ I_i^+ \frac{1}{N}\sum_k \frac{A}{A^2 - B^2}\ e^{ik(r_i - r_j)}$$

$$= \omega_n\ I_i^+ \frac{1}{N}\sum_k \frac{1}{A - B}\left[1 - \frac{B}{A + B}\right] e^{ik(r_i - r_j)}$$

Le deuxième terme du crochet est responsable d'une légère anisotropie spatiale de l'interaction de Suhl, nous le négligerons :

$$S_j^+ = I_i^+ \frac{\omega_n}{4\pi\omega_{ex}} \frac{a}{r}\ e^{-(\omega_{eff}/\omega_{ex})^{\frac{1}{2}}(r_{ij}/a)}$$

Il apparaît donc un terme d'interaction spin-spin grâce au couplage $-\frac{\omega_o}{2S} I_j^- S_j^+$:

$$\mathcal{H}_{SS} = -\hbar \frac{\omega_n^2}{8\pi S\omega_{ex}} \sum_{i\neq j} \frac{a}{r_{ij}}\ e^{-(\omega_{eff}/\omega_{ex})^{\frac{1}{2}}(r_{ij}/a)} \qquad (42)$$

L'interaction spin-spin (39) donne une largeur de raie dont on peut calculer le second moment par la méthode de Van Vleck [1,108] pour une abondance isotopique de 100 %.

$$\sqrt{\Delta^2} = \frac{\omega_n^2}{S\omega_{ex}} \left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_{eff}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I(I+1)\pi}{6}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La démonstration de Suhl [58] est un calcul direct de perturbation de l'hamiltonien total du système.

CONCLUSION

La résonance magnétique nucléaire semble donc une méthode de choix pour l'étude de la structure et des excitations d'un système ferromagnétique.

Dans le cas des substances isolantes l'accord entre les prédictions théoriques et l'expérience est excellent. L'étude de la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le grenat d'yttrium et de fer nous a apporté les principaux résultats suivants :

- détermination de l'aimantation de chacun des deux sous-réseaux magnétiques en fonction de la température. Remarquons que ces quantités sont inaccessibles aux mesures magnétiques habituelles.

- mise en évidence des fluctuations à grande distance induites par une impureté dans un réseau ferromagnétique.

Nous avons en outre obtenu un certain nombre de résultats plus particuliers à la résonance nucléaire dans les composés du fer :

- valeur du champ local à l'emplacement d'un noyau de ^{57}Fe dans le fer métallique et dans le grenat.

- signe du champ local existant à l'emplacement d'un noyau porté par un ion Fe^{3+}.

- vérification de la valeur du rapport gyromagnétique du noyau ^{57}Fe déterminée par Ludwig et Woodbury.

Les ferromagnétiques métalliques laissent toutefois un certain nombre de questions sans explication théorique :

- la variation de la fréquence de résonance dans le fer et le nickel n'est pas proportionnelle à l'aimantation spontanée.

- on ne connaît pas l'origine de la relaxation transverse dans le nickel. Cette relaxation qui est rapide et bien exponentielle ne peut s'expliquer par un mécanisme de paroi.

L'explication de ces différents points pourrait compléter notre connaissance de la structure électronique de ces métaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. ABRAGAM - The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, University Press (Le deuxième chiffre renvoie à la page de ce livre).

[2] M.A. GRACE, C.E. JOHNSON, N. KURTI, G.R. SCURLOCK et R.T. TAYLOR - Communication Conférence Basses Températures, Paris p. 263, (1955).

[3] Voir par exemple G.R. KHUTSISHVILI - J. Exp. Theor. Phys. U.R.S.S., 29, 894 (1955).

[4] N. KURTI - J. Phys. Radium, 20, 141, (1959).

[5] R.L. MÖSSBAUER - Z. Physik, 151; 124, (1958).

[6] A. ABRAGAM dans Low Temperature Physics, Gordon et Breach (New-York).

[7] A.ABRAGAM, J. HOROWITZ et M.H.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc., 230A, 169, (1955).

[8] R.E. WATSON et A.J. FREEMAN - J. Appl. Phys., 32, 118S, (1961).

[9] W. MARSHALL - Phys. Rev., 110, 1280, (1958).

[10] A.C. GOSSARD, V. JACCARINO et J.P. REMEIKA - Phys. Rev. Letters, 7, 122 (1961).

[11] N.J. POULIS et C.E.C. HARDEMAN - Physica, 19, 391, (1953).

[12] V. JACCARINO, Phys. Rev. Letters, 2, 163, (1959).

[13] A.C. GOSSARD et A.M. PORTIS, Phys. Rev. Letters, 3, 164, 1959).

[14] A.M. PORTIS et A.C. GOSSARD - J. Appl. Phys., 31, 2058, (1960).

[15] F. HARTMANN - Rapport S.P.S.R.M. N° 17, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (S.et O.).

[16] A. ABRAGAM - Résonance nucléaire dans les semi-conducteurs, cours professé au Collège de France (1961-1962).

[17] C. KITTEL et J.K. GALT - Solid State Physics, vol. 3, Academic Press, New-York (1956).

[18] P.G. de GENNES, F. HARTMANN-BOUTRON et P.A. PINCUS - C.R. Acad. Sciences, 254, 1264 (1962).

[19] G.W. LUDWIG et H.H. WOODBURY, Phys. Rev., 117, 1286 (1960).

[20] S.S. HANNA, J. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G.J. PERLOW, R.S. PRESTON et D.H. VINCENT, Phys. Rev. Letters, 4, 177 (1960).

[21] A.C. GOSSARD, A.M.PORTIS et W.J. SANDLE - Phys. Chem. Solids, 17, 341, (1961).

[22] C. ROBERT et J.M. WINTER, C.R. Acad. Sciences, 250, 3832, (1960).

[23] M. FALLOT - Ann. Phys., 6, 305 (1936).

[24] G.B. BENEDEK et J. ARMSTRONG - J. Appl. Phys., 32, 106S, (1961).

[25] L.J. BRUNER, J.I. BUDNICK et R.J. BLUME - Phys. Rev., 121, 83 (1961).

[26] J. FRIEDEL et P.G. de GENNES, C.R. Acad. Sciences, 251, 1283 (1960).

[27] M. WEGER, E.L. HAHN et A.M. PORTIS - J. Appl. Phys., 32, 124S, (1961).

[28] M. WEGER, Thèse,University of California (Berkeley).

[29] C. ROBERT et J.M. WINTER - Colloque Ampère 1960, page 453, n° spécial du Bulletin Ampère (1961).

[30] J.M. WINTER - Phys. Rev., 124, 452, (1961).

[31] A.M. PORTIS Phys. Rev., 104, 584, (1956).

[32] J.H. Van VLECK et Van KRANENDONK, Rev. Mod. Phys., 30, 1, (1958).

[33] F. BERTAUT et F. FORRAT - C.R. Acad. Sciences, 242, 382, (1956).

[34] S. GELLER et M.A. GILLEO - Phys. Chem. Solids, 3, 30, (1957).

[35] R. PAUTHENET - Ann. Phys., 3, 424, (1958).

[36] M.A. GILLEO et S. GELLER, Phys. Rev., 110, 73, (1958).

[37] I. SOLOMON, C.R. Acad. Sciences, 251, 2675, (1960).

[38] C. ROBERT - C.R. Acad. Sciences, 251, 2684, (1960).

[39] A. MESSIAH - Mécanique quantique, t. II, Dunod Paris.

[40] F. HARTMANN-BOUTRON et C. ROBERT - C.R. Acad. Sciences, 253, 433, (1961).

[41] S. GESCHWIND - Phys. Rev., 121, 363, (1961).

[42] R.E. WATSON - Technical Report n° 12, M.I.T. (1959).

[43] M.H.L. PRYCE - Phys. Rev., 80, 1107, (1950).

[44] F.N.H. ROBINSON, J. Sci. Instr., 36, 481 (1959).

[45] P.G. de GENNES C. KITTEL et A.M. PORTIS - Phys. Rev., 116 , 323, (1959).

[46] F. HARTMANN - Communication personnelle.

[47] C. KITTEL - Phys. Rev., 110, 836 (1958).

[48] P.A. PINCUS et J.M. WINTER - Phys. Rev. Letters, 7, 269 (1961).

[49] C. ROBERT - C.R. Acad. Sciences, 252, 1442 (1961).

[50] C. ROBERT et J.M. WINTER - C.R. Acad. Sciences, 253, 2925, (1961).

[51] P.G. de GENNES et F. HARTMANN-BOUTRON, C.R. Acad. Sciences, 253, 2922 (1961).

[52] S. SHINOZAKI - Phys. Rev., 122, 388 (1961).

[53] T. MORIYA - Progr. Theor. Phys., 16, 23 (1956).

[54] T. HOLSTEIN et H. PRIMAKOFF, Phys. Rev., 58, 1098 (1940).

[55] C. HERRING et C. KITTEL, Phys. Rev. 81, 869 (1951).

[56] R.L. DOUGLASS - Phys. Rev., 120, 1612, (1960).

[57] H. SUHL - Phys. Chem. Solids, 1, 209 (1957).

[58] H. SUHL - J. Phys. Radium, 20, 333, (1959).

[59] NAKAMURA - Progr. Theor. Phys., 20, 542 (1958).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LE MAGNETISME DIPOLAIRE"

Vu et approuvé :
Paris, le 15 novembre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt légal nº 26 – 1963